

UNIVERSIDAD DE CUENCA



Facultad de Ciencias Químicas Carrera de Ingeniería Química

“Determinación mediante técnica ultravioleta-visible de la capacidad de adsorción de mezclas de fármacos sobre residuos vegetales.”

Trabajo de titulación previo a la obtención
del título de Ingeniero Químico.

Modalidad: Proyecto de Investigación.

Autores:

John Stalin Zeas Solórzano.

CI: 0105954101

Arianna María Zhunio Campoverde.

CI:0750168593

Directora:

Ing. María Eulalia Peñafiel Tenorio, Mgt

CI: 0102608197

Cuenca-Ecuador

15/04/2019



RESUMEN

Se estudió la capacidad de adsorción de mezclas de fármacos sobre bagazo de caña de azúcar y mazorca de maíz usando la técnica de tanque agitado y empleando la espectroscopia ultravioleta-visible y se evaluaron diversos parámetros operacionales como pH de solución, tiempo de contacto, concentración de solución y temperatura.

Los resultados de las soluciones de concentración conocida mediante la técnica ultravioleta-visible demostraron que el sistema de ecuaciones de Beer-Lambert puede ser usado para mezclas. La aplicación de la técnica de cromatografía líquida de alta eficiencia permitió cuantificar sulfametoxazol y paracetamol.

Los resultados obtenidos indican que a un pH de 7 se obtuvo la mayor remoción de los fármacos en las biomásas utilizadas. El tiempo de contacto para lograr la mayor adsorción es de 60 minutos para el bagazo de caña y 20 minutos para la mazorca de maíz. Las temperaturas a las cuales se alcanzaron las remociones más efectivas en bagazo de caña son 20°C para los analgésicos y 40°C para los antibióticos y 20°C en mazorca de maíz para todos los fármacos. Se consiguieron las tasas de remoción más elevadas cuando los fármacos se encontraban en bajas concentraciones.

El equilibrio y la cinética de adsorción se evaluaron usando los modelos de Langmuir y Freundlich y pseudo primer y pseudo segundo orden. Los datos experimentales en el rango de estudio se ajustaron al modelo de Freundlich y al modelo cinético de pseudo segundo orden en ambas biomásas, mostrando que se trata de una adsorción heterogénea en múltiples capas.

Palabras clave: Espectroscopia UV-VIS. Biosorción de fármacos. Bagazo de caña de azúcar. Mazorca de maíz.



ABSTRACT

The adsorption capacity of drug mixtures on sugar cane bagasse and corn cob was studied using the agitated tank technique, and using ultraviolet-visible spectroscopy. Several operational parameters such as solution pH, contact time, solution concentration and temperature were evaluated.

The results of the solutions of known concentration by ultraviolet-visible technique showed that the Beer-Lambert equation system can be used for mixtures. The application of the high-efficiency liquid chromatography technique made possible to quantify sulfamethoxazole and paracetamol.

The results obtained indicate that at a pH of 7, the greatest removal of the drugs in the biomasses used was obtained. The contact time to achieve the highest adsorption is 60 minutes for cane bagasse, and 20 minutes for corn cob. The temperatures at which the most effective cane bagasse removals were achieved are 20°C for analgesics, 40°C for antibiotics, and 20°C in corn cob for all drugs. The highest removal rates were achieved when the drugs were in low concentrations.

Equilibrium and adsorption kinetics were evaluated using Langmuir and Freundlich models, and pseudo-first and pseudo-second order. The experimental data in the study range were adjusted to the Freundlich model, and to the pseudo-second order kinetic model in both biomasses, showing that it is a heterogeneous adsorption in multiple layers.

Keywords: UV-VIS spectroscopy. Drug biosorption. Sugar cane bagasse. Corn cob.



ÍNDICE

	Pág.
ÍNDICE DE FIGURAS	7
ÍNDICE DE TABLAS	10
CLÁUSULA DE LICENCIA Y AUTORIZACIÓN PARA PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL.	12
CLAUSULA DE PROPIEDAD INTELECTUAL.	14
DEDICATORIA.....	16
AGRADECIMIENTO	17
LISTA DE ABREVIATURAS.....	18
INTRODUCCIÓN	19
CAPÍTULO I. CONTENIDO TEÓRICO	21
1.1 Contaminantes emergentes (CE).....	21
1.2 Fármacos como contaminantes emergentes.	22
1.2.1 Analgésicos.	23
1.2.1.1 Ibuprofeno.	23
1.2.1.2 Paracetamol.	24
1.2.2 Antibióticos.	24
1.2.2.1 Sulfametoxazol.....	24
1.2.2.2 Ciprofloxacina.....	25
1.3 Técnicas de remoción.....	25
1.3.1 Biosorción.....	26
1.3.1.1 Equilibrio de adsorción	27
1.3.1.2 Cinética de Adsorción.....	31
1.3.1.3 Factores que influyen en el proceso de adsorción	32



1.3.2 Biosorbente	33
1.3.2.1 Biomosas usadas.	34
1.3.2.2 Caracterización de biomosas.	36
1.4 Técnicas de Análisis	38
1.4.1 Ultravioleta-Visible (UV-VIS).....	38
1.4.1.1 Transmitancia y absorbancia.....	39
1.4.1.2 Ley de Beer-Lambert para mezclas	40
1.4.2 Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC).....	41
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA.....	43
2.1 Materiales, reactivos y equipos.....	43
2.2 Métodos	44
2.2.1 Acondicionamiento de residuos vegetales.....	44
2.2.1.1 Bagazo de caña de azúcar.....	44
2.2.1.2 Mazorca de maíz.	44
2.2.2 Caracterización de residuos vegetales con FTIR	44
2.2.3 Cálculo de coeficientes de absortividad.....	45
2.2.3.1 Preparación de soluciones de concentración conocida.....	45
2.2.3.2 Lectura en espectrofotómetro UV-VIS.....	45
2.2.3.3 Verificación con soluciones de concentración conocida.....	46
2.2.4 Comparación de cuantificación de muestras con cromatografía líquida de alta eficiencia.....	46
2.2.5 Estudio del proceso de biosorción.	46
2.2.5.1 Condiciones favorables de biosorción.	47
2.2.5.2 Análisis de Resultados	48
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	49
3.1 Caracterización del biosorbente.....	49
3.1.1 Punto de carga cero	49



3.1.2 Espectroscopia infrarroja (FTIR).....	49
3.1.2.1 Bagazo de caña	49
3.1.2.2 Mazorca de maíz.....	51
3.2 Obtención de coeficientes de absortividad de fármacos.....	52
3.2.1 Cálculo de coeficientes de absortividad.....	52
3.2.2 Comprobación de coeficientes de absortividad con soluciones de concentración conocida en UV-VIS	53
3.2.3 Repetibilidad en mediciones.....	55
3.2.4 Comparación de cuantificación de fármacos con HPLC.....	56
3.3 Porcentaje y capacidad de adsorción de los fármacos.	60
3.3.1 Condiciones favorables de biosorción.	60
3.3.1.1 Influencia del pH en la remoción de mezcla de fármacos.	60
3.3.1.2 Influencia del tiempo en la remoción de mezcla de fármacos	64
3.3.1.3 Influencia de la concentración de la solución y de la temperatura en la remoción de mezcla de fármacos.....	70
3.3.2 Equilibrio de Adsorción	82
3.3.2.1 Isoterma de Langmuir.....	82
3.3.2.2 Isoterma de Freundlich.....	84
3.3.3 Cinética de Adsorción.....	87
3.3.3.1 Bagazo de caña de azúcar.....	87
3.3.3.2 Mazorca de maíz.....	90
CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES	94
RECOMENDACIONES	96
BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS.....	97



ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Ilustración 1. Formas lineales de isothermas de Langmuir y Freundlich.....	29
Ilustración 2. Clasificación IUPAC de Isothermas de Sorción.	30
Ilustración 3. Espectro obtenido de análisis infrarrojo del bagazo de caña puro.	49
Ilustración 4. Espectro obtenido de análisis infrarrojo del bagazo de caña puro(A) y bagazo de caña después del proceso de adsorción con fármacos (B).	50
Ilustración 5. Espectro obtenido de análisis infrarrojo de la mazorca de maíz pura (A) y espectro de mazorca de maíz después del proceso de adsorción con fármacos (B).....	51
Ilustración 6. Influencia de pH en el % de Remoción de fármacos en bagazo de caña de azúcar.....	62
Ilustración 7. Influencia de pH en la capacidad de adsorción de fármacos en bagazo de caña de azúcar.....	62
Ilustración 8. Influencia de pH en el % de Remoción de fármacos en mazorca de maíz.	63
Ilustración 9. Influencia de pH en la capacidad de adsorción de fármacos en mazorca de maíz.....	64
Ilustración 10. Influencia del tiempo de contacto en la capacidad de adsorción de ibuprofeno en bagazo de caña de azúcar.	65
Ilustración 11. Influencia del tiempo de contacto en la capacidad de adsorción de paracetamol en bagazo de caña de azúcar.	65
Ilustración 12. Influencia del tiempo de contacto en la capacidad de adsorción de sulfametoxazol en bagazo de caña de azúcar.	66
Ilustración 13. Influencia del tiempo de contacto en la capacidad de adsorción de ciprofloxacina en bagazo de caña de azúcar.	66
Ilustración 14. Influencia del tiempo de contacto en la capacidad de adsorción de ibuprofeno en mazorca de maíz.....	67
Ilustración 15. Influencia del tiempo de contacto en la capacidad de adsorción de paracetamol en mazorca de maíz.	68



Ilustración 16. Influencia del tiempo de contacto en la capacidad de adsorción de sulfametoxazol en mazorca de maíz.	69
Ilustración 17. Influencia del tiempo de contacto en la capacidad de adsorción de ciprofloxacina en mazorca de maíz.	69
Ilustración 18. Influencia de la temperatura en la adsorción del ibuprofeno en bagazo de caña de azúcar, a. Capacidad de adsorción, b. Porcentaje de remoción.	71
Ilustración 19. Influencia de la temperatura en la adsorción del paracetamol en bagazo de caña de azúcar, a. Capacidad de adsorción, b. Porcentaje de remoción.	72
Ilustración 20. Influencia de la temperatura en la adsorción del sulfametoxazol en bagazo de caña de azúcar, a. Capacidad de adsorción, b. Porcentaje de remoción.	73
Ilustración 21. Influencia de la temperatura en la adsorción de la ciprofloxacina en bagazo de caña de azúcar, a. Capacidad de adsorción, b. Porcentaje de remoción.	74
Ilustración 22. Influencia de la temperatura en la adsorción de mezclas de fármacos en bagazo de caña de azúcar, a. Temperatura de 20oC, b. Temperatura de 30oC, c. Temperatura de 40oC	76
Ilustración 23. Influencia de la temperatura en la adsorción de ibuprofeno en mazorca de maíz, a. Capacidad de adsorción, b. % de remoción.	77
Ilustración 24. Influencia de la temperatura en la adsorción de paracetamol en mazorca de maíz, a. Capacidad de adsorción, b. % de remoción.	78
Ilustración 25. Influencia de la temperatura en la adsorción de sulfametoxazol en mazorca de maíz, a. Capacidad de adsorción, b. % de remoción.	79
Ilustración 26. Influencia de la temperatura en la adsorción de la ciprofloxacina en mazorca de maíz, a. Capacidad de adsorción, b. % de remoción.	80
Ilustración 27. Influencia de la temperatura en la adsorción de mezclas de fármacos en mazorca de maíz, a. Temperatura de 20oC, b. Temperatura de 30oC, c. Temperatura de 40oC.....	81
Ilustración 28. Modelos de Langmuir en bagazo de caña de azúcar para los fármacos: a. Ibuprofeno, b. Paracetamol, c. Sulfametoxazol y d. Ciprofloxacina.	83



Ilustración 29. Modelos de Langmuir en mazorca de maíz para los fármacos: a. Ibuprofeno, b. Paracetamol, c. Sulfametoxazol y d. Ciprofloxacina.	84
Ilustración 30. Modelos de Freundlich en bagazo de caña de azúcar para los fármacos: a. Ibuprofeno, b. Paracetamol, c. Sulfametoxazol y d. Ciprofloxacina.	86
Ilustración 31. Modelos de Freundlich en mazorca de maíz para los fármacos: a. Ibuprofeno, b. Paracetamol, c. Sulfametoxazol y d. Ciprofloxacina.	86
Ilustración 32. Modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden de ibuprofeno en bagazo de caña de azúcar	88
Ilustración 33. Modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden de paracetamol en bagazo de caña de azúcar.	89
Ilustración 34. Modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden de sulfametoxazol en bagazo de caña de azúcar.	90
Ilustración 35. Modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden de ciprofloxacina en bagazo de caña de azúcar.	90
Ilustración 36. Modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden de ibuprofeno en mazorca de maíz.	92
Ilustración 37. Modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden de paracetamol en mazorca de maíz.	92
Ilustración 38. Modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden de sulfametoxazol en mazorca de maíz.	93
Ilustración 39. Modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden de ciprofloxacina en mazorca de maíz.	93



ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Reactivos, materiales y equipos utilizados.....	43
Tabla 2. Características de los medicamentos.....	45
Tabla 3. Longitud de onda de cada medicamento a pH6.	46
Tabla 4. Grupos funcionales identificados del espectro del bagazo de caña obtenido en el análisis infrarrojo.....	50
Tabla 5. Grupos funcionales identificados del espectro de la mazorca de maíz obtenido en el análisis infrarrojo.....	51
Tabla 6. Coeficientes de absorptividad y de absorptividad molar de cada fármaco a cada longitud de onda.....	52
Tabla 7. Desviación estándar de coeficientes de absorptividad de cada fármaco a cada longitud de onda.....	53
Tabla 8. Comprobación de coeficientes en cálculo de concentración de ibuprofeno con UV-VIS.	53
Tabla 9. Comprobación de coeficientes en cálculo de concentración de paracetamol con UV-VIS.....	54
Tabla 10. Comprobación de coeficientes en cálculo de concentración de sulfametoxazol con UV-VIS.....	54
Tabla 11. Comprobación de coeficientes en cálculo de concentración de ciprofloxacina con UV-VIS.	55
Tabla 12. Medición de absorbancia y concentración en UV-VIS de Sulfametoxazol y comparación con ecuación.	56
Tabla 13. Comprobación de coeficientes en el cálculo de concentraciones de ibuprofeno con HPLC utilizando agua ultra pura.....	57
Tabla 14. Comprobación de coeficientes en el cálculo de concentraciones de paracetamol con HPLC utilizando agua ultra pura.	58
Tabla 15. Comprobación de coeficientes en el cálculo de concentraciones de sulfametoxazol con HPLC utilizando agua ultra pura.....	58
Tabla 16. Comprobación de coeficientes en el cálculo de concentraciones de ciprofloxacina con HPLC utilizando agua ultra pura.....	59
Tabla 17. Valores de pH de mezcla antes y después del proceso de biosorción.	60



Tabla 18. Parámetros de los modelos de adsorción para las isothermas de Langmuir en bagazo de caña de azúcar y mazorca de maíz.	82
Tabla 19. Parámetros de los modelos de absorción para las isothermas de Freundlich en bagazo de caña de azúcar y mazorca de maíz.	85
Tabla 20. Parámetros de los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden para bagazo de caña de azúcar.	88
Tabla 21. Parámetros de los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden para mazorca de maíz.	91



Cláusula de licencia y autorización para publicación en el Repositorio
Institucional

John Stalin Zeas Solórzano en calidad de autor y titular de los derechos morales y patrimoniales del trabajo de titulación "Determinación mediante técnica ultravioleta-visible de la capacidad de adsorción de mezclas de fármacos sobre residuos vegetales.", de conformidad con el Art. 114 del CÓDIGO ORGÁNICO DE LA ECONOMÍA SOCIAL DE LOS CONOCIMIENTOS, CREATIVIDAD E INNOVACIÓN reconozco a favor de la Universidad de Cuenca una licencia gratuita, intransferible y no exclusiva para el uso no comercial de la obra, con fines estrictamente académicos.

Asimismo, autorizo a la Universidad de Cuenca para que realice la publicación de este trabajo de titulación en el repositorio institucional, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Cuenca, 15 de abril de 2019

John Stalin Zeas Solórzano

C.I: 0105954101



Cláusula de licencia y autorización para publicación en el Repositorio
Institucional

Arianna María Zhunio Campoverde en calidad de autora y titular de los derechos morales y patrimoniales del trabajo de titulación "Determinación mediante técnica ultravioleta-visible de la capacidad de adsorción de mezclas de fármacos sobre residuos vegetales.", de conformidad con el Art. 114 del CÓDIGO ORGÁNICO DE LA ECONOMÍA SOCIAL DE LOS CONOCIMIENTOS, CREATIVIDAD E INNOVACIÓN reconozco a favor de la Universidad de Cuenca una licencia gratuita, intransferible y no exclusiva para el uso no comercial de la obra, con fines estrictamente académicos.

Asimismo, autorizo a la Universidad de Cuenca para que realice la publicación de mi trabajo de titulación en el repositorio institucional, de conformidad a la Ley Orgánica de Educación Superior.

Cuenca, 15 de abril de 2019

Arianna María Zhunio Campoverde

C.I: 0750168593



Cláusula de Propiedad Intelectual

John Stalin Zeas Solórzano, autor del trabajo de titulación "Determinación mediante técnica ultravioleta-visible de la capacidad de adsorción de mezclas de fármacos sobre residuos vegetales.", certifico que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de su autor.

Cuenca, 15 de abril de 2019


John Stalin Zeas Solórzano

C.I: 0750168593



Cláusula de Propiedad Intelectual

Arianna María Zhunio Campoverde, autora del trabajo de titulación "Determinación mediante técnica ultravioleta-visible de la capacidad de adsorción de mezclas de fármacos sobre residuos vegetales.", certifico que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de su autora.

Cuenca, 15 de abril de 2019



Arianna María Zhunio Campoverde

C.I: 0750168593



DEDICATORIA

A mis padres Victor y Gladys, y a mis hermanos Javier y Gabriel que siempre han estado dándome todo su cariño y apoyo, alentándome para esforzarme y seguir adelante en cada momento, y sin ellos nada de esto hubiera sido posible.

John

A mis padres, Luis y Maribel, que son mi mayor motivación y fortaleza, ya que me brindan su apoyo y amor incondicional en cada paso que doy y cada decisión que tomo. Así como a mis hermanos y demás familiares que son mi soporte.

Arianna.



AGRADECIMIENTO

Queremos dar nuestro más sincero agradecimiento:

A la Ing. María Eulalia Peñafiel, por todos los conocimientos impartidos y por la confianza brindada, siendo un pilar fundamental en el desarrollo del presente trabajo de titulación.

A la Dra. María Eulalia Vanegas, directora del Centro de Estudios Ambientales (CEA) de la Universidad de Cuenca por la apertura y la oportunidad de trabajar en el presente proyecto, además por todo el apoyo brindado en el transcurso de este.

A la Ing. Diana Brazales, Ing. Ana Astudillo y al Ing. Daniel Bermejo, quienes conforman parte del CEA, por la ayuda, el esfuerzo y el tiempo dedicados para que la realización de las pruebas se efectúe exitosamente.

A todas las demás personas que forman parte del CEA, debido a la ayuda brindada y a la cordialidad con la que nos trataron, haciendo el entorno de trabajo muy acogedor.

Por último, a todas las demás personas que nos apoyaron desde el inicio con consejos y motivaciones, así como con conocimientos.

John y Arianna.



LISTA DE ABREVIATURAS

BCA	Bagazo de caña de azúcar
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CE	Contaminantes emergentes
CPX	Ciprofloxacina
FTIR	Infrarrojo por transformada de Fourier
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficiencia
IBU	Ibuprofeno
MZM	Mazorca de maíz
PRT	Paracetamol
SMX	Sulfametoxazol
UV-VIS	Ultravioleta-visible



INTRODUCCIÓN

Los fármacos constituyen un elemento crucial en la medicina moderna, actualmente se administran alrededor de 4000 ingredientes activos a nivel mundial a través de medicamentos recetados, de venta libre y veterinarios; los mismos que son fabricados tanto en países desarrollados como en aquellos en vía de desarrollo (Weber et al., 2014). El alto consumo de estos compuestos ha despertado el interés mundial, ya que aunque se controla de manera estricta su calidad y los efectos en los pacientes, no se consideran los efectos secundarios luego de su uso sobre el ambiente y los ecosistemas (Quesada, Jáuregui, Wilhelm, & Delmas, 2009). Han llegado a ser calificados como contaminantes emergentes debido sobre todo a la baja degradabilidad de algunos (Kosjek, Heath, & Krbavčič, 2005).

Varios fármacos han sido encontrados en aguas superficiales, subterráneas y en bajas concentraciones en el agua potable (Quesada et al., 2009). Su presencia se debe principalmente a la eliminación de los fármacos sin metabolizar del cuerpo y a la inadecuada disposición final, dado que muchas veces suelen ser desechados directamente en los lavabos, basura o en el drenaje cuando han expirado o ya no se requiere su uso. Otra fuente de exposición se da en su fabricación por los derrames accidentales de residuos (Castello & De Souza, 2018).

Los antibióticos, analgésicos y antiinflamatorios son los más frecuentemente encontrados en el medio ambiente, siendo los responsables de posibles efectos tóxicos de las poblaciones sensibles, que pueden ir desde problemas gastrointestinales, daño renal y resistencia microbiana (Castello & De Souza, 2018).

Los fármacos a través de las aguas residuales llegan a las plantas de tratamiento o depuradoras, las cuales generalmente no están diseñadas para eliminar este tipo de contaminantes, llegando finalmente a diversos ríos y lagos (Moreno et al., 2013) afectando la biota acuática a pesar de sus bajas concentraciones (Castello & De Souza, 2018).



Debido a sus efectos en el ambiente es de suma importancia eliminar estos microcontaminantes presentes en el agua. La adsorción, especialmente sobre carbón activado es un proceso ampliamente usado con este fin, ya que tiene muchas ventajas sobre otros métodos de tratamiento convencionales de aguas residuales, tales como mayor flexibilidad en el diseño y operación y eliminación superior de contaminantes (Amin, 2007). La principal desventaja de este método es que el carbón activado tiene un costo elevado y la tecnología para su fabricación no está completamente desarrollada en los países en vías de desarrollo. Además, hay muchos problemas relacionados con la regeneración utilizando este material. En consecuencia, el alto coste del carbón activado, junto con los problemas asociados a la regeneración, ha exigido la búsqueda de adsorbentes alternativos entre los cuales pueden estar los residuos vegetales (Kyzas et al., 2012).

Para analizar cuán efectivo es un adsorbente se deben conocer las concentraciones antes y después de la operación de adsorción, para ello se usan técnicas analíticas como la cromatografía líquida de alta eficiencia (Kwon et al., 2018; Mansouri et al., 2015; Sotelo et al., 2014) debido a que es un método rápido, automatizado y altamente preciso para identificar ciertos componentes químicos en una muestra. El inconveniente de esta técnica es que es costosa y compleja. Otra técnica analítica muy utilizada es la espectroscopia ultravioleta-visible, muy útil para la determinación de concentraciones de analitos individuales (Çalışkan & Göktürk, 2010; H. Chen & Gao, 2015; Mondal, Bobde, Aikat, & Halder, 2016) que puede ser utilizada para mezclas mediante el uso de sistemas de ecuaciones aplicando la ley de Beer-Lambert con el fin de encontrar las concentraciones exactas de cada fármaco presente en la mezcla. De esta forma se logra cuantificar las moléculas adsorbidas mediante un método más sencillo y económico con resultados eficaces (Kyzas et al., 2012).

En este trabajo se evaluó la adsorción de ibuprofeno, paracetamol, ciprofloxacina y sulfametoxazol sobre bagazo de caña de azúcar y mazorca de maíz, considerando los parámetros de mayor influencia. Se usó la técnica analítica de la espectroscopia UV-VIS con sistema de ecuaciones para la determinación de las concentraciones iniciales y residuales de los fármacos en muestras de agua.



CAPÍTULO I. CONTENIDO TEÓRICO

1.1 Contaminantes emergentes (CE)

La creación de nuevos productos que mejoran el estilo de vida de los seres humanos ha sido uno de los grandes avances en las últimas décadas, sin embargo, estos han sido los causantes de la presencia de nuevos contaminantes en el ambiente que aunque en bajas cantidades pueden causar graves daños ya que tienen un gran potencial para abarcar severos efectos ecológicos y riesgos a la salud humana, estos contaminantes han sido denominados contaminantes emergentes (Global, 2016).

Los contaminantes emergentes son microcontaminantes orgánicos de origen sintético o natural que pueden llegar al medio ambiente. Se perciben como un peligro potencial o real para la salud humana o el medio ambiente, ya que sus efectos sobre la salud no están establecidos (Tejada, Quiñones, & Peña, 2014) debido a que no son considerados en los procesos de tratamiento de aguas, ni en legislaciones ambientales dado que se encuentran en bajas concentraciones (Gil, Soto, Usma, & Gutiérrez, 2012).

Los CE suponen una amplia gama de compuestos químicos que se encuentran en varios productos de la vida cotidiana tales como: productos personales, farmacéuticos, tenso activos, plastificantes, compuestos industriales, entre otros, y aquellos resultantes de sus posibles transformaciones y síntesis que sufren al estar en diversas condiciones ambientales, que afectan directamente a los diferentes ecosistemas (Sanz, 2017).

La presencia de estos contaminantes en las aguas superficiales y subterráneas se atribuye a las aguas residuales domésticas e industriales que finalmente llegan a los cuerpos de agua con o sin tratamiento previo. Un estudio que se realizó en cien ríos del continente Europeo encontró 35 tipos de CE en diferentes concentraciones, y tan solo el 10% de estos cuerpos de agua fueron establecidos como limpios (Loos et al., 2008); de igual manera se determinó que el 81% de las aguas en los Estados Unidos abarcan algún tipo de contaminante emergente (Barnes et al., 2008).



Las concentraciones de los CE son mayores en regiones más industrializadas, sin embargo, estos contaminantes también se encuentran en recursos hídricos de América del Sur y Asia (Bolong, Ismail, Salim, & Matsuura, 2009).

Los efectos de aguas contaminadas con fármacos son un misterio para los investigadores (Nassiri Koopaei & Abdollahi, 2017), sin embargo, a través de los años se han identificado algunos daños sobre la reproducción, fallo renal, muerte, resistencia a antibióticos y desórdenes endócrinos en diferentes especies animales (Moreno et al., 2013; Silva & Bonora, 2014). Aunque no hay evidencia suficiente, dichos efectos nocivos pueden, sin duda, extrapolarse a la salud humana (Bolong et al., 2009).

1.2 Fármacos como contaminantes emergentes.

Los fármacos han tenido un papel muy importante en el desarrollo de la salud de los seres humanos por su amplia contribución en el proceso de eliminación de dolor y del control y eliminación de ciertas enfermedades (Moreno et al., 2013).

El consumo de los fármacos varía mucho dependiendo de la cantidad de población que existe en cada país y del sistema normativo de salud. Sin embargo, se estima que alrededor del mundo se utilizan cientos de miles de toneladas de compuestos farmacológicos para el tratamiento de enfermedades en humanos y animales (Tejada et al., 2014).

La presencia de fármacos en el agua como contaminantes emergentes ha sido detectada o identificada desde la época de los 70 por los Estados Unidos, pero no es sino hasta los años 90 que se empieza a mostrar una gran preocupación por estos contaminantes y sus efectos en el medio ambiente que para algunos fármacos todavía son desconocidos (Tejada et al., 2014). Los fármacos llegan a las aguas residuales, en donde a pesar de los tratamientos convencionales que se les aplica para su purificación, no son eliminados (Salibián, 2014).

Como es bien sabido los fármacos ingresan al organismo generalmente por vía oral, son absorbidos por el intestino delgado y distribuidos a todo el organismo. Una vez que llegan a la sangre son metabolizados y finalmente eliminados mediante los desechos biológicos que llegan a aguas residuales (Edwards, 2016).



Sin embargo esta metabolización no es completa en la mayoría de los fármacos, por ejemplo 20% del sulfametoxazol es excretado por la orina sin alteración.

En el medio ambiente algunos de estos fármacos son eliminados mediante procesos de degradación por el oxígeno, el agua o la luz. El tiempo de descomposición puede ser desde días hasta años, pudiendo sufrir diferentes degradaciones como hidrólisis, oxidación y fotólisis, haciendo que sus efectos en el medio ambiente sean más extensos (Edwards, 2016).

Existe diferentes clasificaciones para los fármacos dependiendo su origen, patología o nombre, las investigaciones en los últimos años se han enfocado principalmente en dos tipos de fármacos: los analgésicos y los antibióticos, debido principalmente a la cantidad utilizada y a la resistencia microbiana (Tejada et al., 2014; Salibián, 2014).

1.2.1 Analgésicos. Los analgésicos son medicamentos utilizados para aliviar o reducir ciertos tipos de dolores musculares, articulares, de cabeza, etc. Generalmente son de venta libre o de auto medicación. Es por esto que son de los fármacos más consumidos en el mundo, siendo el ibuprofeno y paracetamol los que encabezan esta lista y también son los más encontrados en aguas hospitalarias (Edwards, 2016;Tejada et al., 2014).

1.2.1.1 Ibuprofeno. Es un medicamento no esteroideo con efectos antiinflamatorios, analgésicos y antipiréticos de alta efectividad contra el dolor óseo viserático o somático (Godeau, Darmanin, & Guittard, 2015). El ibuprofeno inhibe la actividad de la ciclooxigenasa I y II evitando la formación de precursores de la prostaglandina y remplazándolos por prostaglandina sintasa, disminuyendo la inflamación provocada por los neurotransmisores. De igual manera causa una disminución en la formación de tromboxano A₂, remplazándolo por tromboxano sintasa, inhibiendo la agregación plaquetaria (Godeau et al., 2015; Pubchen, 2019).

Es un fármaco insoluble en agua. Al ser ingerido por vía oral tiene una absorción del 80% en el organismo, su eliminación en el cuerpo es de 6 horas y se lo hace mediante la vía urinaria, siendo esta excretada un 90% como metabolitos y un 10% sale inalterada (Godeau et al., 2015)



1.2.1.2 Paracetamol. Es un analgésico y antipirético eficaz y seguro para el tratamiento de dolor y la fiebre. Tiene un mecanismo de acción basado en la capacidad para inhibir la ciclooxigenasa (COX), de esta forma inhiben la acción de las prostaglandinas y tromboxanos, que son los mediadores de la acción de inflamación y dolor. Tiene una acción débil y selectiva hacia los COX, provocando inhibición en el sistema nervioso (Alvarez & Tafalla, 2004).

El paracetamol es insoluble en agua, al ser administrado por vía oral tiene una absorción del 90% en el organismo, de este el 90-95% es metabolizado por el hígado mediante conjugación, siendo distribuido en diferentes porcentajes a los diferentes sistemas. La duración en el organismo es de 2-5 h y su excreción es a través de la orina en un 2-5% de forma inalterada, mientras que el resto es en forma de glucurónico y sulfato (Alvarez & Tafalla, 2004).

1.2.2 Antibióticos. Los antibióticos son medicamentos utilizados para eliminar o combatir diferentes infecciones bacterianas. Este tipo de medicamento es el de mayor preocupación para los investigadores por su alto consumo y su elevada resistencia microbiana. La Unión Europea calcula que el sulfametoxazol y ciprofloxacina se encuentran entre los de mayor consumo, ya que además son los más encontrados en las aguas residuales casi en un 100% de los monitoreos (Jones, Voulvoulis, & Lester, 2005).

1.2.2.1 Sulfametoxazol. Es una sulfanoamina derivada de la para-aminobenzenosulfonoamina. Posee diversas actividades antimicrobianas contra bacterias gram positivas y gram negativas, ya que compite contra el ácido para-aminobenzoico (PABA), por lo que impide que la bacteria utilice de forma normal el PABA en síntesis del ácido fólico (Brunton, 2017).

Es un compuesto insoluble en agua, sin embargo, sus sales sódicas si son solubles. Cuando es administrado mediante vía oral su absorción puede ser del 70-100%. Es absorbido por el intestino delgado y después se apega a las proteínas plasmáticas para ser distribuido. Su eliminación es de 30 minutos luego de ser ingerido y su excreción es mediante la orina, siendo la mayor parte evacuada en forma de metabolitos, mientras que aproximadamente el 20% sale de forma inalterada (Brunton, 2017; Mahdi, Al-smaism, & Al-khaliq, 2015).



1.2.2.2 Ciprofloxacina. Es un medicamento antimicrobiano de la clase de las fluoroquinolonas. Es un activo de amplio espectro de gérmenes gram negativos aerobios, también es eficaz frente algunos gérmenes gram positivos, sin embargo, a pesar de esto se ha mostrado poca efectividad con algunas bacterias. La efectividad de este fármaco radica en la inhibición de la topoisomerasa IV y la DNA-girasa bacterianas ya que impide la replicación y la transcripción del DNA bacteriano. Una vez ingerido los gérmenes no pueden seguir con su crecimiento durante unas 4 horas, aunque los rastros del fármaco sean indetectables (Instituto Químico Biológico, 2012).

La ciprofloxacina es un fármaco insoluble en agua. Su administración es vía oral y es absorbida rápidamente por el tracto digestivo. La absorción en el organismo es de un 70% y su excreción puede ser mediante vía urinaria con un 50% del fármaco de forma inalterada y de forma fecal entre un 20 y 40% (Instituto Químico Biológico, 2012).

1.3 Técnicas de remoción

Una serie de técnicas destinadas a la eliminación preferencial de diferentes tipos de contaminantes emergentes de las aguas se ha desarrollado. Entre estos métodos fisicoquímicos, la adsorción es la que cada vez recibe más atención por su facilidad de uso y versatilidad, ya que es una técnica útil y sencilla que permite realizar mediciones cinéticas y de equilibrio sin necesidad de un instrumento muy sofisticado (Mittal, Kurup, & Mittal, 2007; Valladares, Valerio, De la Cruz, & Melgoza, 2017). Además, se están considerando métodos alternativos de remoción de este tipo de contaminantes en materiales naturales de origen biológico, tal como la biosorción, debido a que ofrece varias ventajas sobre los métodos de tratamiento convencionales, como la rentabilidad, la eficiencia, la minimización de los lodos químicos y biológicos, la necesidad de nutrientes adicionales y la regeneración (Chojnacka, 2010; Hlihor & Gavrilesco, 2009; Park, Yun, & Park, 2010).

Los procesos de pretratamiento se pueden agrupar en 3 categorías: físico, químico e hidrotérmico. Los pretratamientos físicos, que normalmente requieren grandes cantidades de energía, emplean medios puramente mecánicos para reducir el tamaño de las partículas de la materia prima, aumentando así el área



de la superficie. Los químicos usan diversos agentes de pretratamiento, como ácidos, álcalis, solventes orgánicos, agentes oxidantes, fluidos supercríticos y enzimas ligninasas. El tratamiento hidrotérmico se refiere al uso de agua en forma de líquido, vapor o ambos y calor para tratar la biomasa (Fomina & Gadd, 2014; Laser, Mark; Schulman, D; Allen, S; Lichwa, J; Antal, M; Lyn, 2001).

1.3.1 Biosorción. La biosorción es un proceso físico-químico simple que puede considerarse una alternativa en las instalaciones convencionales de tratamiento de aguas contaminadas y se asemeja a la adsorción convencional o al intercambio de iones (Hlihor & Gavrilescu, 2009). La diferencia radica en la naturaleza del adsorbente, que en este caso es un material de origen biológico (Chojnacka, 2010; Fomina & Gadd, 2014).

Es un proceso de separación en el que las moléculas tienden a concentrarse en la superficie del bioadsorbente como resultado de la fuerza de Van der Waals, que son interacciones débiles de largo alcance que existen entre las moléculas (Ujile, 2015; Valladares et al., 2017). La sustancia que se adsorbe se denomina adsorbato y el material que se emplea para su adsorción es el bioadsorbente o biomasa. Se busca evitar que las moléculas se transformen o degraden para evitar la generación de compuestos más reactivos y tóxicos que el compuesto original (Valladares et al., 2017).

Si debe realizarse en condiciones de laboratorio, en la primera fase la biomasa debe suspenderse en la solución que contiene el sorbato. Después de un determinado tiempo se alcanza el equilibrio y se separa la biomasa cargada de contaminantes (Chojnacka, 2010).

La biosorción da como resultado un efluente de mejor calidad, siendo un proceso económicamente factible, facilitando la instalación y puesta en marcha en el tratamiento de aguas residuales. Es una de sus mayores ventajas con respecto a los métodos convencionales, ya que la mayoría de dichos procesos de tratamiento requiere de una elevada inversión económica y resulta complicado implementarlos (Valladares et al., 2017).



Otra de sus ventajas es que usa adsorbentes de bajo costo, renovables, generalmente naturales y que son de fácil adquisición, eliminando el alto costo de producción debido al uso del carbón activado convencional como adsorbente (Valladares et al., 2017).

1.3.1.1 Equilibrio de adsorción. Se representa mediante isothermas de adsorción, que son ecuaciones obtenidas de pruebas racionales o empíricas, que permiten la evaluación cuantitativa de la capacidad de adsorción (Dharmendirakumar et al., 2015; Gawande, Belwalkar, & Mane, 2017; Ordoñez, 2017). Se expresan como una función obtenida a una temperatura constante que define puntos de equilibrio de adsorción que relacionan la cantidad de soluto adsorbida por unidad de adsorbente y la concentración residual del adsorbato o bioadsorbente (Králík, 2014; Ordoñez, 2017).

Hay una diversidad de modelos de adsorción, entre los cuales están el de Brunauer-Emmet-Teller (BET), de Dubinin-Radushkevich (D-R), de Freundlich, de Guggenheim-Anderson-Boer (GAB), de Langmuir, y el de Sips (Langmuir-Freundlich). (Álvarez, 2014; Králík, 2014). Pero según estudios, los modelos matemáticos más aplicados en el proceso de biosorción que son los de Freundlich y Langmuir debido a su sencillez y capacidad predictiva (Álvarez, 2014; Musin, 2013).

-Isothermas de Langmuir y Freundlich. La isoterma de Langmuir es un modelo de adsorción empírico que se usa para estimar la capacidad de adsorción y que describe los datos experimentales producidos en el equilibrio de las superficies homogéneas (Albortante et al., 2015; Jia & Li, 2015). Se basa en la suposición de que no hay interacción entre las moléculas adsorbidas y en la existencia de un número finito de sitios activos que se distribuye homogéneamente a lo largo de toda la superficie del adsorbente, los cuales tienen la misma afinidad por la adsorción de una capa monomolecular (Dharmendirakumar et al., 2015; Králík, 2014).

La forma no lineal de este modelo se expresa en la ec. (1)

$$q_e = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (1)$$



Donde C_e es la concentración de solución de sorbato en equilibrio (mg.L^{-1}); q_e es la capacidad de adsorción (mg.g^{-1}); q_m (mg.g^{-1}) es la capacidad máxima de retención del adsorbente y K_L (L.mg^{-1}) es la constante de Langmuir (Albortante Julisa et al., 2015; X. Chen, 2015; Seader, J; Henley, E; Roper, 2011).

Puede expresarse también en términos de un factor adimensional (R_L), tal como se define en la ec. (2)

$$R_L = 1/(1 + K_L C_0) \quad (2)$$

Los valores obtenidos indican el tipo de adsorción como desfavorable cuando es mayor a 1, lineal cuando es igual a 1, favorable cuando está entre 0 y 1 e irreversible cuando es igual a 0 (Dharmendirakumar et al., 2015).

La isoterma de Freundlich es un modelo empírico que se basa en la adsorción en una superficie heterogénea con interacción entre las moléculas adsorbidas, es decir, cualquier propiedad de la superficie se distribuye de forma desigual. Es por esto que es aplicable a un proceso de sorción no ideal, así como a un proceso de sorción multicapa (Albortante et al., 2015; Musin, 2013). Este modelo asume que como la concentración de adsorbato aumenta, la concentración de adsorbato en la superficie del adsorbente también aumenta, y en consecuencia, la energía de adsorción disminuye exponencialmente al completarse los centros de adsorción del adsorbente (Costa, Rogez, & Pena, 2015; Gawande et al., 2017).

La expresión no lineal de este modelo se muestra en la ec. (3)

$$q_e = K_F C_e^{1/n}. \quad (3)$$

Donde K_F y n son las constantes que miden la capacidad de adsorción y la intensidad, respectivamente (Chen, 2015; Eduard Musin, 2013; Seader, J; Henley, E; Roper, 2011).

Las formas lineales de los modelos de isotermas también se adoptan ampliamente para determinar los parámetros isotermos o el modelo más adecuado para el sistema de adsorción debido a su simplicidad matemática (Chen, 2015). Las formas lineales de los modelos de las isotermas de Langmuir y Freundlich se presentan en la Ilustración 1.

Ilustración 1. Formas lineales de isotermas de Langmuir y Freundlich.

Isotherm models	Linear form
Langmuir	I $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$
	II $\frac{1}{q_e} = \left[\frac{1}{q_m K_L} \right] \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$
	III $q_e = q_m - \left[\frac{1}{K_L} \right] \frac{q_e}{C_e}$
	IV $\frac{q_e}{C_e} = K_L q_m - K_L q_e$
Freundlich	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$

Fuente: (X. Chen, 2015)

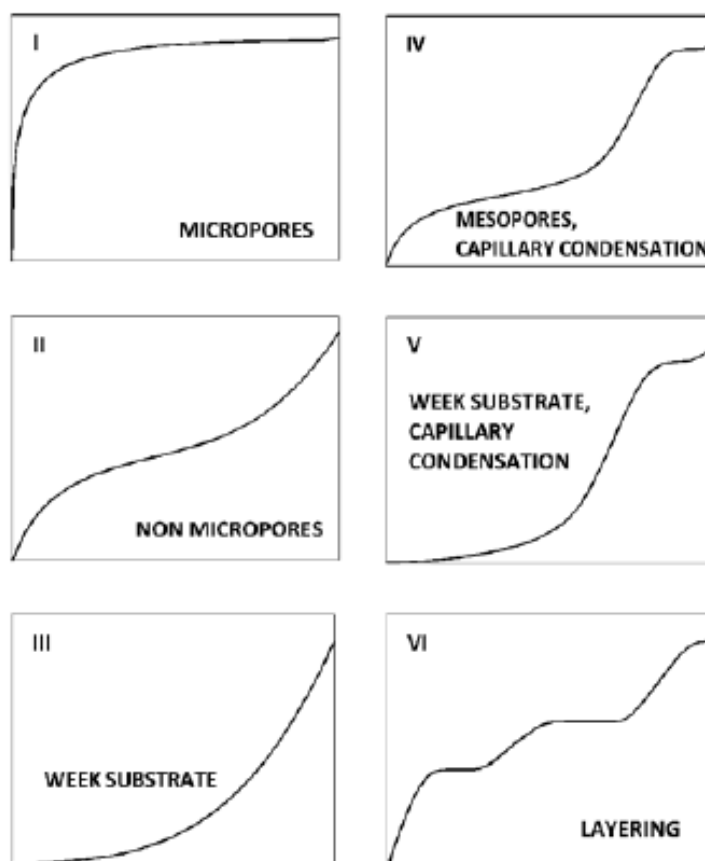
Se puede observar que el modelo isotérmico de Langmuir se puede linealizar en cuatro tipos (tipos I a IV), los cuales darán lugar a diferentes estimaciones de parámetros (Chen, 2015). El tipo I es una de las formas lineales más populares utilizadas en las literaturas, debido a las mínimas desviaciones de la ecuación ajustada. Por lo tanto, trazando C_e/q_e contra C_e es posible obtener el valor de la constante de Langmuir K_L . Para encontrar la constante de Freundlich q_m se debe trazar $\ln(q_e)$ contra $\ln(C)$ (Chen, 2015; Jia & Li, 2015).

Para mezclas líquidas que constan de dos o más solutos, la adsorción multicomponente puede estimarse a partir de una variación de la ecuación de Langmuir extendida, como se muestra en la ec. (4)

$$q_i = (q_i)_m K_i C_i / (1 + \sum_j K_j C_j) \quad (4)$$

Basada en las constantes q_m y K_i , obtenidas a partir de experimentos en solutos individuales. Sin embargo, cuando las interacciones soluto-soluto son sospechosas, puede ser necesario determinar las constantes a partir de datos de varios componentes. Con q_m se predice una selectividad constante para cada par de componentes de una mezcla (Seader; Henley; Roper, 2011).

-*Tipos de isotermas.* Se consideran generalmente seis tipos de isotermas que reflejan el tipo de material poroso, según la clasificación IUPAC (Zhang, 2016), tal como se muestra en la Ilustración 2.

Ilustración 2. Clasificación IUPAC de Isotermas de Sorción.

Fuente: (Králík, 2014)

Cuando el adsorbente tiene un alto volumen de microporos (diámetro < 2 nm), como en el caso de la isoterma de tipo I, incluso a baja actividad del adsorbente, una gran cantidad de este se acumula en el adsorbente. Por el contrario, los materiales sin microporos acumulan material proporcionalmente a la actividad del adsorbente (Králík, 2014).

Normalmente, la fuerza de adsorción de la segunda y siguientes capas del adsorbato difiere de la de la primera capa. Si la adhesión de la primera capa es débil, entonces el adsorbato tiene que cubrir la superficie primero con una actividad relativamente grande del adsorbente y luego, la formación de la segunda y siguientes capas se realiza solo con un pequeño aumento de la actividad adsorbente (tipo III) (Králík, 2014; Zhang, 2016).

El tipo IV representa adsorbentes con mesoporos (diámetro = 2-50 nm) en los que se produce condensación capilar. El tipo V es similar al tipo IV pero la



adsorción del sustrato es débil. El tipo VI comprende la adsorción de varias capas y/o adsorbentes con diferentes dimensiones de mesoporos (Králík, 2014).

1.3.1.2 Cinética de Adsorción. Describe la velocidad del sistema adsorbato-bioadsorbente y determina el tiempo que toma alcanzar el equilibrio de biosorción (Álvarez, 2014). Es importante realizar un estudio de la cinética porque proporciona información valiosa sobre el mecanismo de adsorción, el cual es crucial para la viabilidad del proceso (Jia & Li, 2015; Musin, 2013). Esto se logra mediante ecuaciones cinéticas, entre las cuales están de cero, primer y segundo orden, pseudo primer y pseudo segundo orden (Musin, 2013).

La cinética de adsorción ayuda a determinar la tasa global del proceso de adsorción. El mecanismo del proceso de adsorción se investiga mediante ecuaciones cinéticas, entre las cuales las de pseudo primer y pseudo segundo orden son mayormente utilizadas (Musin, 2013).

-Modelo de pseudo primer orden. La ecuación de primer orden de Lagergren es la primera que se conoce para describir la tasa de adsorción basada en capacidad de adsorción. La forma no lineal de este modelo se expresa en la ec.(5)

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

Donde k_1 ($L \cdot \min^{-1}$) es la constante de tasa de pseudo primer orden, q_e ($mg \cdot g^{-1}$) representa la capacidad de adsorción de equilibrio, q_t ($mg \cdot g^{-1}$) la capacidad de adsorción en el tiempo t , y e es la función exponencial (Musin, 2013).

La forma lineal de la ecuación de tasa de primer orden de Lagergren es la que se muestra en la ec. (6)

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

Donde q_e es la cantidad de sorbato adsorbido en el adsorbente en equilibrio ($mg \cdot g^{-1}$), q_t es la cantidad de sorbato adsorbido al adsorbente en cualquier momento t ($mg \cdot g^{-1}$), y k_1 (\min^{-1}) es la constante de tasa de la adsorción de pseudo primer orden que puede calcularse a partir de la pendiente del diagrama lineal de $\ln(q_e - q_t)$ vs T (Dharmendirakumar et al., 2015).



-*Modelo de pseudo segundo orden.* Su forma no linealizada se puede representar como en la ec. (7)

$$q_t = (q_e^2 k_2 t) / (1 + q_e k_2 t). \quad (7)$$

Donde k_2 ($L \cdot \text{min}^{-1}$) es la constante de tasa de pseudo segundo orden, q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) representa la capacidad de adsorción de equilibrio, y q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) la capacidad de adsorción en el momento t (Musin, 2013).

La forma linealizada de este modelo se expresa en la ec. (8)

$$t / q_t = 1 / (q_e^2 k_2) + t / q_e \quad (8)$$

Donde k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) es la constante de la tasa de la adsorción de pseudo segundo orden, q_e es la cantidad de adsorbato adsorbido en el adsorbente en equilibrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), y q_t es la cantidad de adsorbato adsorbido en el adsorbente en cualquier momento t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$). La constante k_2 puede calcularse a partir de la pendiente e intercepción de t/q_t contra t (Dharmendirakumar et al., 2015).

1.3.1.3 Factores que influyen en el proceso de adsorción. Además del tipo y la forma química del sorbato, se han establecido varios factores que determinan el desempeño general de la biosorción. Entre los factores a considerar están:

-*pH de la solución.* Es el regulador más importante de la biosorción y afecta a la química de la solución de los propios contaminantes, a la actividad de los grupos funcionales en los biosorbentes y a la competencia con los iones coexistentes en la solución (Fomina & Gadd, 2014). Además determina la especiación y solubilidad de los iones y también afecta las propiedades de la biomasa (Chojnacka, 2010; Ordoñez, 2017).

-*Resistencia iónica de la solución.* Cuando se incrementa, reduce la remoción de contaminantes, compitiendo con el adsorbato para unir los sitios en el biosorbente (Fomina & Gadd, 2014).

-*Concentración inicial de contaminante.* Al aumentar, aumenta la cantidad de contaminante adsorbido por unidad de peso del biosorbente, por lo que puede disminuir la eficiencia de remoción (Fomina & Gadd, 2014).



-La naturaleza biosorbente y la disponibilidad de sitios de unión. Está en función del tratamiento, la modificación física o química, la dosis y el tamaño, influyendo significativamente en el rendimiento del proceso (Chojnacka, 2010; Fomina & Gadd, 2014).

-Temperatura. Tiene efecto sobre el porcentaje de adsorción y la concentración del equilibrio (Ordoñez, 2017). Por lo general mejora la eliminación de los contaminantes. cuando se da una adsorción física ya que aumenta la actividad de la superficie y la energía cinética del adsorbato (Chojnacka, 2010; Fomina & Gadd, 2014).

-El aumento de la velocidad de agitación. En los sistemas acuosos adecuados mejora la biosorción de los contaminantes, minimizando la resistencia a la transferencia de masa, aunque velocidades muy altas pueden dañar la estructura física del biosorbente (Fomina & Gadd, 2014).

-Tiempo de equilibrio. Es el tiempo en el que se alcanza la máxima capacidad de adsorción, por lo que encontrarlo es importante para optimizar recursos (Ordoñez, 2017).

-Otros efectos contaminantes. Entre estos están la competencia por emplazamientos vinculantes u otras interferencias.

El aumento de la concentración de contaminantes competidores suele reducir la eficiencia para reducir el contaminante objetivo. Sin embargo, la carga catiónica de la biomasa puede mejorar la biosorción de otro catión debido a los efectos de amortiguación del pH (Chojnacka, 2010).

1.3.2 Biosorbente. El carbón activado es un adsorbente popular para el tratamiento de aguas residuales, pero su preparación puede ser costosa lo que limita su aplicación (Hlihor & Gavrilescu, 2009; Mittal et al., 2007; Nethaji, Sivasamy, & Mandal, 2013). Es por esto que se han realizado numerosos estudios para el desarrollo de adsorbentes más baratos, eficaces, adecuados, sin valor económico y de fácil acceso (Hlihor & Gavrilescu, 2009; Mittal et al., 2007; Nethaji et al., 2013). Entre estos se encuentran materiales naturales, biosorbentes y materiales de desecho de la industria y la agricultura (Fomina & Gadd, 2014; Hlihor & Gavrilescu, 2009).



Una amplia gama de biomasa ha sido probada para determinar su capacidad de biosorción bajo diversas condiciones, entre la cual se tiene la turba, bagazo de caña de azúcar, corteza de eucalipto, mazorca de maíz, ceniza de fondo, soja desaceitada y plumas de gallina (Mittal et al., 2007; Park et al., 2010). Pero no hay límites para la exploración de nuevos tipos de biosorbentes de bajo costo y alta eficiencia (Park et al., 2010).

En Ecuador suelen generarse grandes cantidades de residuos vegetales que pueden ser aprovechados para la eliminación de contaminantes presentes en medios acuosos. Las ventajas no solo son económicas, sino también ambientales, ya que debido a la degradabilidad del material se reducen los problemas de la disposición final luego del proceso de adsorción (Mittal et al., 2007; Valladares, Valerio, De la Cruz, & Melgoza, 2017).

En la actualidad, los biosorbentes se han usado para reducir metales, partículas, coloides, y compuestos orgánicos e inorgánicos, incluyendo colorantes, fluoruros, ftalatos y productos farmacéuticos (Fomina & Gadd, 2014).

Varias características del adsorbente influyen significativamente en el proceso de biosorción, como el tamaño de partícula del material, la porosidad, el área superficial, la composición y otras propiedades físicoquímicas (Valladares et al., 2017). Por lo que es importante escoger el bioadsorbente correcto y darle los tratamientos necesarios para el proceso (Laser; Schulman; Allen; Lichwa; Antal; Lyn, 2001).

1.3.2.1 Biomosas usadas.

-Bagazo de caña de azúcar. El bagazo de caña de azúcar es un residuo fibroso y lignocelulósico que se obtiene como residuo o subproducto del molinado o prensado de la caña con el fin de extraer su jugo en la fabricación de azúcar (Boarini, 2006; Pozo, 2011). En función del contenido de fibra de caña y de la eficiencia de la extracción del jugo, representa entre el 25 y 40% en peso del total de la materia que se procesa, siendo el subproducto de mayor tonelaje y volumen obtenido (Almazán et al., 2010; Pozo, 2011).



En Ecuador existen alrededor de 79.913 hectáreas de caña de azúcar cultivadas, siendo su bagazo uno de los residuos agrícolas más abundantes con una producción anual de 158.000 toneladas, las cuales se obtienen de 6 ingenios azucareros y de otros pequeños productores (Pozo, 2011).

Físicamente está constituido mayoritariamente por:

- Agua: 49-51%
- Fibra: 45%
- Sólidos solubles: 2-3%
- Sólidos insolubles: 2-3% (Almazán et al., 2010; Pozo, 2011).

La magnitud relativa de estas fracciones depende principalmente del proceso agroindustrial azucarero, así como del tipo de caña, su madurez y del método de cosecha (Boarini, 2006; Pozo, 2011).

Desde el punto de vista químico, está formado por:

- Celulosa: 41-44%
- Hemicelulosas: 25-27%
- Lignina: 20-22%
- Otros componentes: 8-10%

La celulosa y las hemicelulosas componen la fracción carbohidrática del bagazo, la cual se denomina helocelulosa (Almazán et al., 2010).

En los mejores casos se aprovecha alrededor del 50% de este residuo fibroso, siendo la cantidad restante un problema ambiental debido a la generación de polvos y lixiviados contaminados, contaminación de aguas subterráneas y combustión espontánea (Huicochea, 2014).

-Mazorca de maíz. El maíz es uno de los cultivos mayormente producido alrededor del mundo y según el III Censo Nacional Agropecuario, en Ecuador se siembran alrededor de 265.744 hectáreas de maíz anuales, de las cuales 54.823 hectáreas corresponden al callejón interandino (Bonilla & Usca, 2015; Ortiz & Tejada, 2018).



El cultivo de maíz genera una gran cantidad de desechos durante su procesamiento y producción, correspondiendo al 50% de la cosecha, que representa de 20 a 25 toneladas por hectárea (Bonilla & Usca, 2015). Sus principales residuos son hojas y mazorcas, las cuales suelen ser incineradas o usadas como fuente alimenticia para animales (Bonilla & Usca, 2015; Buah, 2016; Moreno & Hormaza, 2015).

La mazorca de maíz es un subproducto lignocelulósico renovable, de fácil adquisición y de bajo costo, que, según estudios, tiene un uso alternativo como potencial adsorbente (Moreno & Hormaza, 2015).

1.3.2.2 Caracterización de biomásas.

-Punto de carga cero. Se define como el valor de la suspensión en el que la carga neta interna o externa de las partículas sobre la superficie del material es cero, es decir hay la misma cantidad de sitios positivos y negativos (Villa, & Anaguano, s/f; Mahmood et al., 2011). Es por esto que es uno de los parámetros más importantes para describir las superficies de carga variable y determinar la facilidad con la que un sustrato puede adsorber iones potencialmente dañinos (Mahmood et al., 2011; Torres; Jiménez, 2014). Por otro lado, el pH en el que se cambia la carga neta superficial debido a la adsorción de iones Hidrógeno o hidroxilos recibe el nombre de punto de carga protónica cero o punto isoeléctrico, el cual es independiente de la composición de la solución y es característico para cada sólido (Vázquez González et al., 2008; Villa & Anaguano, s/f). También es una característica importante para estudiar la capacidad que un adsorbente tiene para retener ciertas partículas (Torres; Jiménez, 2014).

Existen diversas investigaciones que se han enfocado en determinar el punto de carga cero e isoeléctrico en materiales usados para remover contaminantes del agua, tales como tierra fuller, calcita y carbón activado. Sin embargo, la determinación de estos parámetros ha sido escasamente estudiada en residuos agroindustriales que son usados con el mismo fin (Villa & Anaguano, s/f).

-Superficie BET. El método de BET está basado en la determinación de la superficie mediante un gas, es decir mide la superficie específica externa e interna de los polvos mediante la determinación de la cantidad de gas adsorbido (Connelly, 2017). Se utiliza nitrógeno debido a la fuerte interacción que tiene con



los sólidos y a la alta pureza en la que se puede encontrar y depende mayoritariamente de la temperatura, presión y la resistencia del gas (Hwang & Barron, 2001).

Para esta técnica se envía una cantidad conocida de nitrógeno hacia la muestra, consiguiendo crear condiciones de vacío parcial que ayudan a la saturación de las partículas. Una vez que se llega a la saturación se forman capas de adsorción y se libera el nitrógeno del material mediante aumento de la temperatura. (Hwang & Barron, 2001).

Se cogen los datos obtenidos y se visualiza mediante una isoterma de BET que representa la cantidad de gas absorbido (Hwang & Barron, 2001). Este parámetro fue obtenido en estudios previos realizados en el proyecto, teniendo valores de 1,55 para el bagazo de caña de azúcar y 1,5 para la mazorca de maíz.

-Espectroscopia infrarroja (FTIR). Es una técnica de análisis cualitativa y cuantitativa, utilizada para la identificación de las moléculas presentes en el material de estudio (Aparicio Marengo, Calvo Trujillo, Daza Cuello, & Plata, 2012), siendo una buena técnica para analizar los cambios en los grupos funcionales de los residuos vegetales cuando se somete a un proceso de adsorción.

Para el análisis en el infrarrojo se utiliza un rango del espectro electromagnético entre 4000 y 1300 cm^{-1} . El espectro de infrarrojo de una molécula se considera una propiedad física única para cada compuesto químico (Gómez & Murillo, 1992), con excepción de compuestos isoméricos los cuales tiene el mismo espectro. Varios factores como el polimorfismo y la formación de hidratos afectan el proceso de análisis de esta técnica (Fernández, Rojas & Lapo, 2004).

Este método estudia la interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas. Se basa fundamentalmente en el hecho de que los enlaces tienen una frecuencia de vibración específica al absorber una radiación electromagnética que depende del potencial molecular, geometría, masa y acoplamiento vibracional (Skoog, Crouch, Holler, & Anzures, 2008). Cuando se le aplica la radiación a la molécula le provoca una transición vibracional, es decir, la molécula obtiene una vibración específica gracias a la energía infrarroja suministrada. Se pueden determinar dos diferentes tipos: vibraciones de tensión



que consisten en cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre los átomos y las vibraciones de flexión originadas por los cambios en el ángulo que forman los enlaces (Piqué & Vázquez, 2012).

Para moléculas simples diatómicas y triatómicas es fácil definir el número y la naturaleza de las vibraciones y asociarlas con la energía de absorción. En moléculas poliméricas es más complicado debido a la cantidad de centros vibratorios y también debido a las interacciones en varios centros que deben considerarse (Piqué & Vázquez, 2012).

La técnica del IR consiste en someter a la muestra en un haz de luz infrarroja. Estos rayos entran en el interferómetro espectral y son decodificadas en el interferograma, pasando a los detectores y transformando la señal (Serrano, 2009).

1.4 Técnicas de Análisis

1.4.1 Ultravioleta-Visible (UV-VIS). La espectroscopia de UV-VIS está basada en la absorción de radiación en las regiones del espectro electromagnético del ultravioleta y visible que es utilizada para determinar moléculas debido a diferentes transiciones electrónicas a longitudes de onda características de la estructura molecular del compuesto en los diferentes rangos del espectro (Millán, 2016; Mondal et al., 2016; Thomas & Burgess, 2007).

La medición en el rango espectral depende de las longitudes de onda, que pueden ser cortas (190-380 nm) utilizadas para mediciones en la región del ultravioleta o puede ser longitudes de 380 a 7180 nm utilizadas en la región visible. Este tipo de técnica de análisis es adecuado para ensayos cualitativos (Ball, 2001; Díaz et al., 2008; Silverstein, Wedster, & Kiemle, 2005).

Las moléculas tienen la capacidad de absorber energía luminosa y almacenarla en forma de energía. Esto provoca que la molécula dé un salto de un estado energético basal o fundamental (E1) a una de mayor energía (E2) siempre y cuando la radiación coincida con la energía necesaria para que permita a la molécula estar excitada (Díaz et al., 2008; Nethaji et al., 2013; Skoog et al., 2008).



El estado de excitación es específico para cada molécula, la cual libera la energía almacenada mediante movimientos de vibración y rotación. Este fenómeno se puede identificar con los espectros de absorción específicos para cada molécula a determinadas longitudes de onda (Serrano, 2004; Thomas & Burgess, 2007).

La determinación en regiones del UV es ideal para enlaces aislados, triples y peptídicos, sistemas aromáticos, grupos carbonilos y otros heteroátomos que tienen la máxima absorción en la región del UV. Por eso es una de las técnicas más utilizadas en la identificación y cuantificación de compuestos orgánicos. Sin embargo, los cambios de pH, concentración o cualquier factor que altere la carga molecular pueden provocar un desplazamiento en la longitud de onda de la molécula, alterando sus resultados (Díaz et al., 2008; García, 2016; Millán, 2016).

-Equipo. La longitud de onda seleccionada debe ser absorbida por la sustancia en forma adecuada y determinar la energía que trasmite. el equipo está conformado por un dispersor para la selección de la longitud de onda, la celda donde se coloca la muestra, un detector de energía, amplificador y el dispositivo de medición (Fernández et al., 2004).

1.4.1.1 Transmitancia y absorbancia. Cuando se da una emisión de luz de una determinada longitud de onda con una intensidad (I_0) de una forma perpendicular sobre un compuesto, una parte de esta es absorbida por dicho compuesto (I_a) y deja pasar el resto de la emisión de luz (I_t), cumpliéndose lo descrito en la ec. (9) (Ball, 2001; Silverstein et al., 2005; Skoog et al., 2008).

$$I_0 = I_a + I_t \quad (9)$$

Se puede definir a la transmitancia como la relación de la cantidad de emisión de luz que llega al detector una vez que ha pasado por el compuesto y la cantidad de luz que fue proporcionada a este, la cual es medida en tanto por ciento, como se presenta en la ec. (10) (Skoog et al., 2008).

$$\%T = I_t / I_0 \times 100. \quad (10)$$



Este concepto establece una relación física de la cantidad de luz absorbida por el compuesto y la que se transmitió en un principio. Esta relación se la considera de forma logarítmica inversa (Fernandez, Rojas & Lapo, 2015; Skoog et al., 2008).

Por el contrario, la absorbancia está más relacionada con la cantidad de luz absorbida por la muestra o el compuesto en estudio, y se define como la inversa de la transmitancia. Por esta razón cuando $I_0=I_t$, la transmitancia es del 100% y por lo tanto la absorbancia es igual a 0, ya que toda la luz emitida fue recogida por el detector. La absorción dependerá mucho de la distancia del cromóforo y de su concentración (Santa, Serrano, & Stashenko, 2002; Serrano, 2004; Skoog et al., 2008).

1.4.1.2 Ley de Beer-Lambert para mezclas. Las dos leyes que la conforman son la ley de Lambert, relacionada con el espesor de la muestra y el efecto que tiene la radiación que es absorbida y la ley de Beer, que relaciona el efecto de la concentración de la muestra en la absorción (Díaz et al., 2008).

Unificando las dos leyes se obtiene la ley fundamental que rige la absorción de cualquier tipo de radiación electromagnética aplicada a disoluciones, gases y sólidos. Establece que la radiación electromagnética producida por un absorbente es directamente proporcional a la trayectoria de la radiación sobre la disolución y de la concentración que produce la absorción, como se expresa en la ec. (11) (Silverstein et al., 2005)

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C \quad (11)$$

Donde A es la absorbancia, ε es el coeficiente de absortividad [$L \cdot cm^{-1} \cdot mg^{-1}$], b es la longitud de la celda [cm] y C es la concentración del analito [$mg \cdot L^{-1}$]. También se considerar a ε como [$L \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$] conocida como absortividad molar (Ball, 2001; Silverstein et al., 2005).

La ley de Beer-Lambert también es aplicable a combinaciones de diferentes analitos, lo primero que se debe considerar es la absorbancia total en una longitud de onda correspondiente a cada analito (Skoog, Holler, & Nieman, 2008) y la segunda consideración son los coeficientes de absortividad de cada analito a las diferentes longitudes de onda correspondientes, teniendo así la ec. (12):



$$A(\lambda_1) = \varepsilon_{1,1} \cdot b \cdot C_1 + \varepsilon_{1,2} \cdot b \cdot C_2 + \dots + \varepsilon_{1,i} \cdot b \cdot C_i$$

$$A(\lambda_2) = \varepsilon_{2,1} \cdot b \cdot C_1 + \varepsilon_{2,2} \cdot b \cdot C_2 + \dots + \varepsilon_{2,i} \cdot b \cdot C_i$$

$$\vdots$$

$$A(\lambda_i) = \varepsilon_{i,1} \cdot b \cdot C_1 + \varepsilon_{i,2} \cdot b \cdot C_2 + \dots + \varepsilon_{i,i} \cdot b \cdot C_i \quad (12)$$

-Limitación de la ley de Beer-Lambert. Debido a su relación lineal entre la longitud de onda y la absorbancia no se encuentran problemas, pero pueden existir desviaciones en los resultados. Se pueden dar debido a las limitaciones de la ley, a la calibración del instrumento o a los cambios químicos que afectan la concentración. Algunos factores más específicos pueden ser:

**Concentración.* En disoluciones muy concentradas la distancia entre partículas absorbentes es tan pequeña que provoca una modificación en la distribución de carga, provocando a su vez una alteración de la capacidad de absorción en longitudes de onda determinadas.

**Desviación instrumental.* Se da debido a emisiones de radiación no monocromáticas por parte del equipo, obteniendo bandas estrechas entre longitudes de onda. Otro factor puede ser la presencia de radiación dispersa.

**Presencia de impurezas.*

**Desviaciones químicas.* Debido a reacciones del absorbente con el disolvente (Santa et al., 2002; Serrano, 2004).

1.4.2 Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC). La cromatografía agrupa un conjunto de diversos métodos basado en la separación de compuestos mediante una fase móvil, que puede ser un gas, un líquido o un fluido supercrítico y que es pasada por una superficie sólida denominada fase estacionaria, la cual es inmisible y está fijada en una columna (Ball, 2001; Silverstein et al., 2005). Las dos fases se eligen de tal forma que el compuesto pueda ser distribuido entre ambas. La fase estacionaria retiene las moléculas del compuesto que son liberadas lentamente hacia la fase móvil dependiendo de qué tan retenidas estén las moléculas en la fase estacionaria (García, 2016; Romero, Escalada, & Bregliani, 2016; Skoog et al., 2008). Como consecuencia de la diferencia de



movilidad la muestra es separada en bandas o zonas que pueden ser analizadas cualitativa o cuantitativamente (Skoog et al., 2008).

En el momento de la determinación en el equipo de HPLC se deben considerar cuatro reglas fundamentales para el análisis:

- La polaridad de la fase móvil y la fase estacionaria, que deben ser opuesta entre sí, ya que de no ser así, la fase móvil disolvería el relleno de la columna.
- La muestra tiene que ser totalmente soluble en la fase móvil, es decir, deben tener la misma polaridad para que la muestra pueda ser arrastrada.
- Tiene que existir una propagación de los analitos en la columna.
- Debe existir una migración diferencial, es decir, los analitos deberán separarse (Garcia, 2016; Skoog et al., 2008).

-Equipo. Para el equipo de HPLC se requieren de altas presiones debido a que debe mantener un caudal de eluyente para recorrer los rellenos de tamaño muy pequeño. El equipo es sumamente sofisticado y costoso y está formado por: Sistema de tratamiento de solventes, sistema de bombeo, sistema de inyección de muestra, columnas y pre-columnas, termostatos y detectores (Ball, 2001; Gonzalez, Jacobson, Wennberg, Larkö, & Farbrot, 2008; Silverstein et al., 2005; Skoog et al., 2008).

**CAPÍTULO II. METODOLOGÍA****2.1 Materiales, reactivos y equipos**

Todos los reactivos, materiales y equipos empleados en la fase experimental del estudio se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Reactivos, materiales y equipos utilizados.

Reactivos	Materiales	Equipos
Bagazo de caña	Cucharas	Estufa Quincy Lab 20GC (Lab Oven), 115V 750W
Tusa de maíz	Vasos de precipitación	Molino de martillos RESH
Agua destilada	Balones de Aforo	Agitador magnético Toppo 150
Metanol	Pipetas	Potenciómetro HANNA HI 2221
NaOH 0,5N	Erlenmeyers de 250ml	Espectrofotómetro UV/Vis Genesys 10S UV/Vis
HCl 0,5N	Embudos	Cromatógrafo YL Instruments 9300 HPLC System
Agua grado HPLC	Pipeta automática	Agitador orbital de sobremesa Thermo Scientific™ MaxQ™ 4000
Sulfametoxazol	Pipetas desechables	Espectrómetro infrarrojo Thermo Scientific Nicolet iS5
Ciprofloxacina	Jeringas	
Paracetamol	Mortero	
Ibuprofeno	Tamiz serie Mesh #40	
	Filtros de jeringa Millex de 0,45µm de Durapore	
	Fundas herméticas	
	Papel filtro	
	Espátulas	
Fuente: Autores.		



2.2 Métodos

2.2.1 Acondicionamiento de residuos vegetales

2.2.1.1 Bagazo de caña de azúcar. Se realizó la recolección del bagazo de las plantaciones de caña del cantón Paute, en la provincia del Azuay. Para su acondicionamiento se realizó el siguiente procedimiento:

-*Lavado.* Se lavó repetidas veces con agua destilada hasta eliminar cualquier impureza existente.

-*Secado.* Se secó el material lavado en la estufa Quincy Lab 20GC (Lab Oven), 115V 750W a 60°C por 24 horas.

-*Molido y Tamizado.* Una vez seco el material se molió en un molino de martillos RESH para obtener un material mucho más fino. El material molido se pasó por el tamiz serie Mesh #40 para obtener partículas de un tamaño $< 0,0165$ plg. Finalmente se almacenó en fundas herméticas para que esté protegido de la humedad e impurezas.

2.2.1.2 Mazorca de maíz. Se realizó la recolección de las mazorcas de maíz de las plantaciones de maíz de los sectores rurales de la ciudad de Cuenca. Para su acondicionamiento se siguió el siguiente procedimiento:

-*Molido y tamizado.* Se pasó el material por el molino de martillo RESH y posteriormente fue tamizado en un tamiz serie Mesh #40 para obtener un tamaño de partícula $< 0,0165$ plg.

-*Lavado.* Se agregaron 50g del material molido en un vaso de precipitación de 1000 ml con agua destilada, se colocó en el agitador magnético Toppo 150 a una temperatura de 60°C con una agitación de 240 rpm por 30 min y finalmente se filtró el material. Se repitió este proceso de 2 a 3 veces.

-*Secado.* Se colocó en la estufa Quincy Lab 20GC (Lab Oven), 115V 750W a 70 °C durante 24 horas y se molió el material seco en el mortero hasta homogenizarlo. Se colocó en fundas herméticas para protegerlo de la humedad e impurezas.

2.2.2 Caracterización de residuos vegetales con FTIR. Se analizaron los grupos funcionales presentes en los residuos vegetales antes y después del proceso de biosorción mediante espectroscopia infrarroja.



Se realizó con el espectrómetro infrarrojo Thermo Scientific Nicolet iS5 por transformada de Fourier (FT-IR). Para su lectura se colocó una pequeña cantidad de la biomasa en la celda de seleniuro de zinc para que se dé el paso de la luz infrarroja. Se obtuvo el espectro en función de porcentaje de Transmitancia.

2.2.3 Cálculo de coeficientes de absortividad.

2.2.3.1 *Preparación de soluciones de concentración conocida.* Para la preparación de las soluciones conocidas se utilizaron medicamentos con las características descritas en la tabla 2.

Tabla 2. Características de los medicamentos

Nombre de medicamento	Marca	Forma molecular	Peso molecular (g.mol ⁻¹)
Sulfametoxazol	SIGMA-ALDRICH	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	253,28
Ciprofloxacina	SIGMA-ALDRICH	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	331,34
Paracetamol	SIGMA-ALDRICH	CH ₃ CONHC ₆ H ₄ OH	151,16
Ibuprofeno	SIGMA-ALDRICH	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	206,28

Fuente: (Merck, 2019).

Se prepararon mezclas de fármacos binarias, ternarias y cuaternarias de 5, 10 y 20 mg.L⁻¹ en una solución de agua destilada con 1% metanol. Para la ciprofloxacina se realizó también una disolución en 0,2% de HCl para ayudar a disolverlo.

Se ajustó el pH utilizando un potenciómetro HANNA HI 2221 con soluciones de HCl 0,1N y NaCl 0,1N, según sea necesario.

2.2.3.2 *Lectura en espectrofotómetro UV-VIS.* Se midieron las concentraciones y absorbancias de cada fármaco en el Espectrofotómetro UV/Vis Genesys 10S UV/Vis, tomando en cuenta las curvas de calibración específicas de cada fármaco, las cuales fueron establecidas en estudios previos en el Centro de Estudios Ambientales, considerando la longitud de onda específica de cada uno. La longitud de onda de cada medicamento a un pH de 6 se muestra en la tabla 3.

Se obtuvieron los coeficientes de absorbancia de cada fármaco a cada longitud de onda despejando el término de la ecuación 11.



Tabla 3. Longitud de onda de cada medicamento a pH6.

Fármaco	Longitud de Onda (nm)
Sulfametoxazol	261
Ciprofloxacina	272
Paracetamol	243
Ibuprofeno	222
Fuente: Centro de Estudios Ambientales	

2.2.3.3 Verificación con soluciones de concentración conocida. Se realizó un barrido de la muestra con la aplicación Scan del Software VISIONlite, obteniendo los diferentes picos de la misma. Se leyeron las absorbancias a las longitudes de onda presentadas en la tabla 3 y se procedió a colocarlas en el sistema de ecuaciones de la Ley de Beer-Lambert utilizando los coeficientes obtenidos previamente. Se calcularon el porcentaje de error y la desviación estándar en función a la concentración real para conocer si los coeficientes son correctos.

2.2.4 Comparación de cuantificación de muestras con cromatografía líquida de alta eficiencia. Se realizó con la ayuda del cromatógrafo YL Instruments 9300 HPLC System, con una velocidad de flujo de $0,1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ y un tiempo de corrida de 18 min. Se usaron dos fases móviles, A y B. La fase móvil A la conformaba agua 67%/acetonitrilo 33% acidificado con ácido fosfórico de pH menor a 3 y la fase móvil B fue acetonitrilo puro.

La curva de calibración usada fue útil para la lectura de fármacos como sulfametoxazol, ciprofloxacina, paracetamol e ibuprofeno, detectando concentraciones de 1 a $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de cada uno de ellos.

Para este procedimiento se reemplazó el agua destilada por agua grado HPLC (Agua ultra pura) en la preparación de las soluciones. Fue necesario realizar una filtración a las soluciones que han pasado por procesos de biosorción con filtros de jeringa Millex desechables de $0,45 \mu\text{m}$ de Durapore para eliminar impurezas e interferencias provenientes de la biomasa.

2.2.5 Estudio del proceso de biosorción. Se colocaron 50 mL de la mezcla en un matraz con 1g del material biosorbente que se analiza, obteniendo una proporción de $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de biosorbente-disolución y se puso en el Agitador orbital



de sobremesa Thermo Scientific™ MaxQ™ 4000, con una agitación de 150 rpm, a una temperatura de 30°C durante 60 min.

Una vez terminado el proceso de adsorción se filtró la muestra con papel filtro y se procedió a realizar la lectura y la obtención de concentraciones tal como se hizo con las soluciones de concentración conocida. Los valores obtenidos se compararon con los de cromatografía líquida de alta eficiencia.

Se sometió a un blanco (Agua/Metanol 1%) al mismo proceso para eliminar las interferencias al momento de realizar la lectura.

2.2.5.1 Condiciones favorables de biosorción. Es importante conocer el comportamiento de la interacción entre la solución y el biosorbente debido a la influencia de distintos parámetros fisicoquímicos en el proceso de biosorción, tales como pH y concentración de la muestra, tiempo de retención y temperatura de biosorción.

-pH. El estudio de la influencia del pH en el proceso de adsorción de los fármacos se llevó a cabo variando el pH de la solución entre los valores de 6 y 10. El proceso de biosorción se realizó durante 60 minutos, a 30°C y con una dosis de biomasa de 20 g.L⁻¹ y concentración de la solución de 20 mg.L⁻¹.

-Tiempo de equilibrio. Para la determinación del tiempo requerido para llegar al equilibrio se usaron soluciones de mezclas de fármacos a pH de 6 siguiendo el procedimiento de biosorción descrito, manteniendo una temperatura de 30°C y usando la cantidad y concentración de biomasa previamente especificadas. Los tiempos estudiados fueron 2, 4, 8, 10, 20, 30, 40, 50, 60 y 90 minutos.

-Concentración de solución y temperatura. Para el estudio de la influencia de la concentración inicial de la solución y de la temperatura se prepararon mezclas de fármacos a pH de 6 con concentraciones de 10, 20, 30, 40, 50 y 60 mg.L⁻¹ y se realizó el proceso de biosorción. Las condiciones de tiempo y concentración de biomasa son las especificadas previamente, es decir, 60 min y 20 g.L⁻¹ respectivamente. Se trabajó a temperaturas de 20, 30 y 40 °C.



2.2.5.2 *Análisis de Resultados.* Se calculó el porcentaje de remoción y capacidad de adsorción (q_e) con el fin de conocer cuán eficientes son las biomazas para remover los fármacos presentes en el agua. Para esto se utilizaron las ec. (13) y ec.(14).

$$\% \text{ de Remoción} = [(C_o - C_e) \cdot C_o^{-1}] \cdot 100 \quad (13)$$

$$q_e = [(C_o - C_e) \cdot m^{-1}] \cdot V \quad (14)$$

Donde q_e es la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa de adsorbente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_o es la concentración inicial del adsorbato ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), C_e es la concentración del adsorbato en un tiempo t ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), m es la masa de biosorbente usada (g) y V es el volumen de muestra (L) (Gómez Ruíz, 2012; Murillo, Giraldo, & Moreno, 2011).

El estudio de cinética y equilibrio de adsorción se realizaron mediante los modelos de pseudo primer orden (6) y pseudo segundo orden (8). Para el equilibrio se emplearon las ecuaciones de la isoterma de Langmuir (2) y Freundlich (3).

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

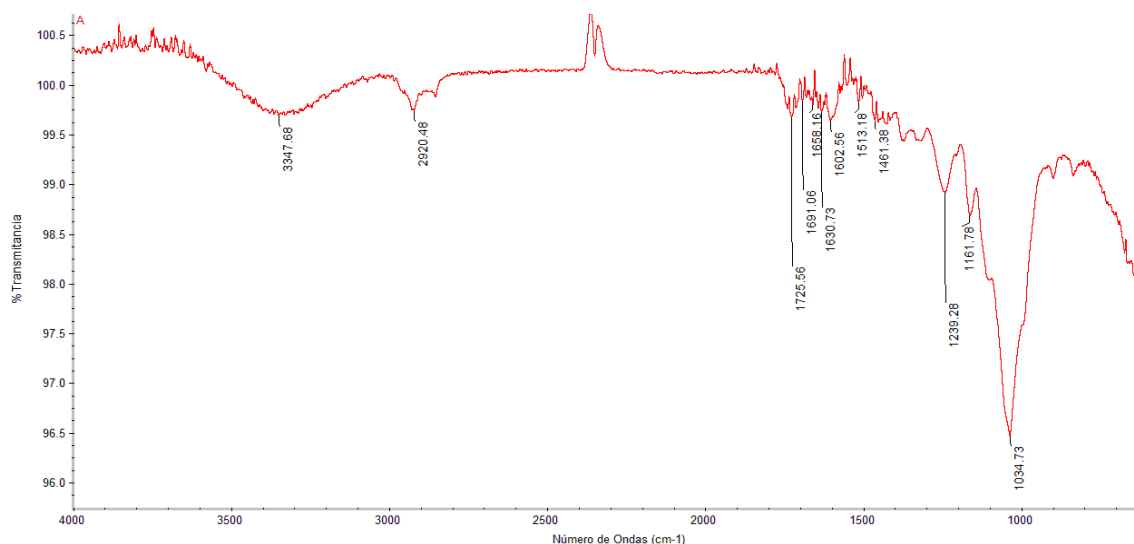
3.1 Caracterización del biosorbente

3.1.1 Punto de carga cero. Los valores de punto de carga cero tanto para el bagazo de caña de azúcar como para la mazorca de maíz fueron tomados de un estudio realizado previamente en el proyecto “Evaluación de contaminantes emergentes presentes en aguas residuales de la planta de tratamiento de Ucubamba y remoción mediante técnicas de biosorción y fitorremediación”, siendo estos de 6,2 y 5,5 respectivamente.

3.1.2 Espectroscopia infrarroja (FTIR).

3.1.2.1 Bagazo de caña. La ilustración 3 muestra el espectro IR del bagazo de caña de azúcar antes del proceso de adsorción y en la tabla 4 se muestran los grupos funcionales presentes en su superficie, entre los cuales se encuentran grupos poliméricos como la celulosa y la lignina que podrían ser los responsables de las interacciones que existen entre el sorbato y el sorbente, haciendo posible el proceso de adsorción, tal como lo menciona (Bajpai, Bajpai, & Rai, 2012).

Ilustración 3. Espectro obtenido de análisis infrarrojo del bagazo de caña puro.



Fuente: Autores.

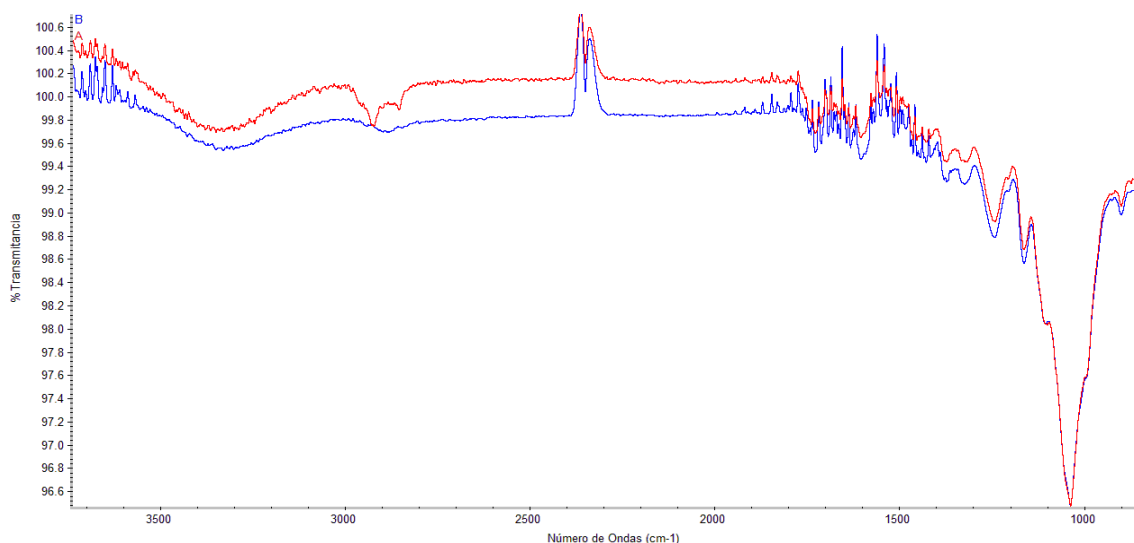


Tabla 4. Grupos funcionales identificados del espectro del bagazo de caña obtenido en el análisis infrarrojo.

Longitud de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional
820-870	-C-N
890	
1415-1485	CH ₂ y CH ₃
2770-3250	
1000-1075	Alcohol
3200-3650	
100-1250	Celulosa
1200-1300	-OH o -NH
1450-1600	Aromáticos
1500-1670	Lignina
1600-1700	C=O
Fuente: Autores.	

El espectro del bagazo después del proceso de adsorción se muestra en la ilustración 4. Se observan cambios en la transmitancia en algunas longitudes de onda lo que indica que existe una interacción entre la biomasa y el adsorbato. Se aprecia una variación a 2920 cm⁻¹ asociado al estiramiento asimétrico de un grupo CH₂, que podría corresponder a grupos CH₂ y CH₃ del ibuprofeno, ya que presenta un pico a 2920,27 cm⁻¹.

Ilustración 4. Espectro obtenido de análisis infrarrojo del bagazo de caña puro(A) y bagazo de caña después del proceso de adsorción con fármacos (B).

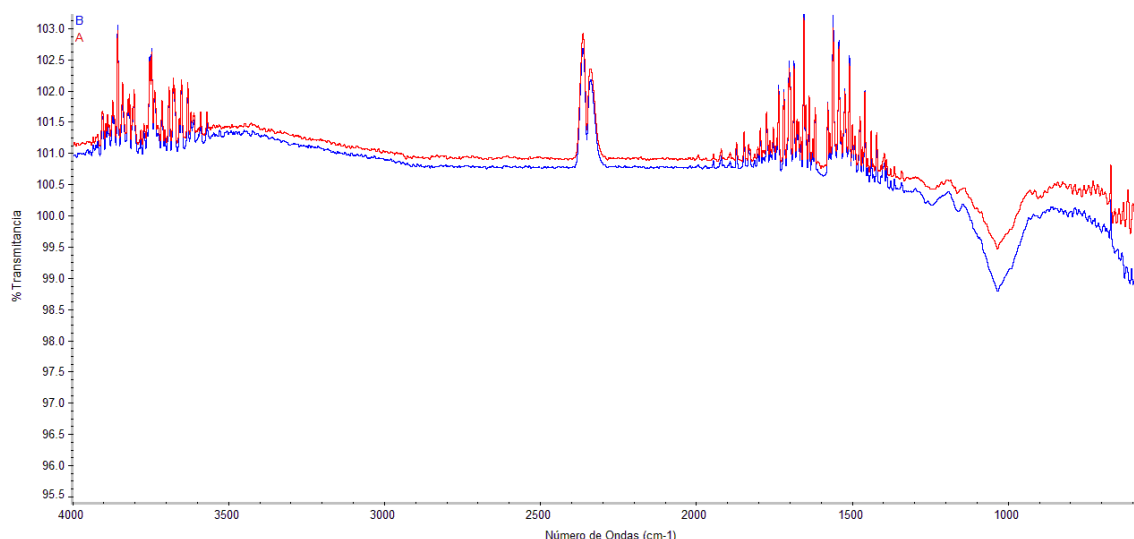


Fuente: Autores.



3.1.2.2 *Mazorca de maíz*. En la tabla 5 se expresan los grupos funcionales que se presentan en la mazorca de maíz, tal como se observa en la ilustración 5, donde al igual que en el bagazo de caña se puede notar que está formado por celulosa y lignina que permiten que se dé la adsorción de los fármacos con esta biomasa (Gómez & Murillo, 1992).

Ilustración 5. Espectro obtenido de análisis infrarrojo de la mazorca de maíz pura (A) y espectro de mazorca de maíz después del proceso de adsorción con fármacos (B).



Fuente: Autores

Tabla 5. Grupos funcionales identificados del espectro de la mazorca de maíz obtenido en el análisis infrarrojo.

Longitud de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional
1415-1485	CH ₂ y CH ₃
1000-1075	Alcohol
1000-1250	Celulosa
1200-1300	-OH o -NH
1450-1600	Aromáticos
1500-1670	Lignina
1600-1700	C=O

Fuente: Autores

En este caso las interacciones de la adsorción del sorbato no pueden ser identificadas por la espectroscopia FTIR debido a que las cantidades de fármacos no son detectables o su adsorción en la biomasa no tiene tanta fuerza



fisicoquímica para que presenten corrimientos en los grupos funcionales de la mazorca de maíz, tal como se observa en la ilustración 5.

3.2 Obtención de coeficientes de absortividad de fármacos

3.2.1 Cálculo de coeficientes de absortividad. Existen numerosos estudios en los cuales utilizan la ecuación de Beer-Lambert para mezclas para obtener las concentraciones de diferentes contaminantes emergentes, tales como (Kwon et al., 2018; Lazzerini, Cifelli, & Domenici, 2017; Melville & Zhou, 2012) para colorantes, (Chen, Yang, Zhu, Li, & Gong, 2019; Gamov, Zavalishin, & Sharnin, 2019; Zhou, Li, Zhu, & Li, 2019) para metales y (Fernández et al., 2004) para pesticidas. Inclusive este sistema de ecuaciones se ha usado para fármacos, como en el estudio de (Mansouri et al., 2015) para la mezcla de ibuprofeno y amoxicilina, pero debido a que los coeficientes son específicos para las condiciones a las que se ha trabajado, los resultados obtenidos no podrán ser comparados con los de otros estudios.

En la tabla 6 se presentan los valores promedios de los 16 coeficientes de absortividad previamente mencionados, es decir, un coeficiente de cada fármaco a cada longitud de onda, que pueden ser usados para armar los sistemas de ecuación de Beer-Lambert. Debido a que en todos los casos se muestra que la concentración o los fármacos presentes en la mezcla no influyen en la obtención de los coeficientes, pueden ser usados para cualquier mezcla de fármaco, ya sea binaria, ternaria o cuaternaria y de cualquier concentración.

Tabla 6. Coeficientes de absortividad y de absortividad molar de cada fármaco a cada longitud de onda

Fármaco	Coeficiente de absortividad (L.cm ⁻¹ .mg ⁻¹)				Coeficiente de absortividad molar (L.cm ⁻¹ .mol ⁻¹)			
	222 nm	243 nm	261 nm	272 nm	222 nm	243 nm	261 nm	272 nm
IBU	0,043	0,0009	0,0039	0,0046	8,87E+03	1,86E+02	8,04E+02	9,49E+02
PRT	0,0359	0,0614	0,0348	0,0203	5,43E+03	9,28E+03	5,26E+03	3,07E+03
SMX	0,0489	0,052	0,0641	0,0421	1,24E+04	1,32E+04	1,62E+04	1,07E+04
CPX	0,0369	0,0371	0,0704	0,1012	1,22E+04	1,23E+04	2,33E+04	3,35E+04

Fuente: Autores



En la tabla 7 se muestran las desviaciones estándar de cada una de las mediciones de los coeficientes, pudiendo notar que se obtuvieron valores bastantes cercanos a cero, siendo los menores los correspondientes a los fármacos en su propia longitud de onda, a excepción del sulfametoxazol, que, como también se puede notar es aquel que da un mayor error a 222 nm.

Tabla 7. Desviación estándar de coeficientes de absorptividad de cada fármaco a cada longitud de onda.

Fármaco	Desviación estándar			
	222 nm	243 nm	261 nm	272 nm
IBU	0,00004	0,00664	0,00184	0,00186
PRT	0,00621	0,00025	0,00343	0,00475
SMX	0,01057	0,00532	0,00462	0,00460
CPX	0,00482	0,00532	0,00615	0,00002
Fuente: Autores				

3.2.2 Comprobación de coeficientes de absorptividad con soluciones de concentración conocida en UV-VIS. Se realiza un sistema de ecuaciones específico para la mezcla, utilizando los coeficientes de absorptividad específicos de cada fármaco presente en la mezcla a las respectivas longitudes de onda.

En la tabla 8 se muestran los datos obtenidos para el ibuprofeno en mezcla binaria con paracetamol, en la cual se pueden observar porcentajes de error bastante elevados. En la mezcla cuaternaria se aprecia un menor porcentaje de error y una desviación estándar pequeña. Esto se atribuye a alta sensibilidad de la curva del ibuprofeno a bajas concentraciones.

Tabla 8. Comprobación de coeficientes en cálculo de concentración de ibuprofeno con UV-VIS.

Mezcla	Concentración calculada (mg. L ⁻¹)	Concentración real (mg. L ⁻¹)	Precisión	Exactitud
PRT-IBU	8,03	9,57	16%	1,094
	4,96	3,97	25%	0,702
SMX-CPX-PRT-IBU	5,23	5,71	8%	0,341
Fuente: Autores				

La tabla 9 muestra los datos de las concentraciones obtenidas con el paracetamol en mezclas binarias, ternarias y cuaternarias. Los porcentajes de error son bastante pequeños estando en un rango entre 0,5 a 11% y las concentraciones obtenidas son próximas a las reales.



Tabla 9. Comprobación de coeficientes en cálculo de concentración de paracetamol con UV-VIS.

Mezcla	Concentración calculada (mg. L ⁻¹)	Concentración real (mg. L ⁻¹)	Precisión	Exactitud
SMX-PRT	10,94	11,52	5%	0,412
	5,82	6,23	7%	0,287
	4,84	4,39	10%	0,319
PRT-IBU	10,37	10,32	0,5%	0,036
	4,27	4,30	1%	0,027
SMX-CPX-PRT	5,96	6,69	11%	0,515
SMX-CPX-PRT-IBU	5,95	5,81	2%	0,101
Fuente: Autores				

Las concentraciones obtenidas para el sulfametoxazol presentan porcentajes de error entre 3% y 18%, que se muestran en la tabla 10, siendo independientes de su concentración. Estos errores se deben a las desviaciones estándar de los coeficientes de absorptividad, siendo la de sulfametoxazol a 222nm la que tiene la menor exactitud de todas ellas. Además, una pequeña variación en el pH del fármaco influye significativamente en la longitud de onda a la que se debe realizar la lectura, variando de esta manera la absorbancia obtenida y a su vez los valores calculados.

Pero a pesar de lo mencionado anteriormente se puede observar que en todos los casos las desviaciones estándar encontradas son bajas, pudiendo decir que las concentraciones calculadas son exactas y bastante cercanas a las reales debido a que los coeficientes de absorptividad son correctos.

Tabla 10. Comprobación de coeficientes en cálculo de concentración de sulfametoxazol con UV-VIS.

Mezcla	Concentración calculada (mg. L ⁻¹)	Concentración real (mg. L ⁻¹)	Precisión	Exactitud
SMX-PRT	9,67	10,69	10%	0,720
	4,86	5,30	8%	0,315
SMX-CPX	21,85	21,31	3%	0,379
	10,84	10,34	5%	0,357
SMX-CPX-PRT	6,23	5,94	5%	0,203
SMX-CPX-PRT-IBU	2,51	3,06	18%	0,384
Fuente: Autores.				



Para la ciprofloxacina también se obtienen porcentajes de error bajos en el cálculo de su concentración que van de 2 a 12% como se muestra en la tabla 11. Al igual que para los demás fármacos la variación no depende de la concentración del fármaco.

Tabla 11. Comprobación de coeficientes en cálculo de concentración de ciprofloxacina con UV-VIS.

Mezcla	Concentración calculada (mg. L ⁻¹)	Concentración real (mg. L ⁻¹)	Precisión	Exactitud
SMX-CPX	13,42	13,89	3%	0,331
	6,70	6,86	2%	0,115
SMX-CPX-PRT	6,80	7,71	12%	0,645
SMX-CPX-PRT-IBU	4,40	4,65	5%	0,176
Fuente: Autores				

3.2.3 Repetibilidad en mediciones. Con el fin de confirmar las mediciones obtenidas con las ecuaciones se realizó la medición de concentración del sulfametoxazol solo y en mezcla, tal como se muestra en la tabla 12. En el fármaco individual se observa que existe una desviación estándar cercana a cero (0,0078) entre las absorbancias leídas, lo que quiere decir que el equipo es bastante exacto. La desviación estándar de las concentraciones dadas por el equipo de igual manera es baja con un valor de 0,1346. Con esto se nota que el equipo es más exacto con las mediciones de absorbancia que con las de concentración.

Se realizó además el cálculo de la concentración del fármaco a partir de las absorbancias medidas con la ecuación de Beer-Lambert usando el coeficiente correspondiente a sulfametoxazol a 261 nm. Se puede notar que la desviación estándar del cálculo incrementa con respecto a la de las absorbancias. Pese a esto se aprecia que es menor a la desviación estándar de las concentraciones brindadas por el equipo, por lo que la obtención de la concentración con la ecuación es más exacta.

La concentración media encontrada mediante la ecuación es de 25,24 mg. L⁻¹ y la concentración media brindada por el equipo es de 27,17 mg. L⁻¹, existiendo tan solo un 7% de error.



Tabla 12. Medición de absorbancia y concentración en UV-VIS de Sulfametoxazol y comparación con ecuación.

Estado	Absorbancia	Concentración UV-VIS (mg. L ⁻¹)	Concentración Ecuación (mg. L ⁻¹)
Sola	0,0078	0,1346	0,1217
Mezcla	0,0138	-	0,2572

Fuente: Autores.

En el fármaco presente en mezcla binaria se nota que la desviación estándar es mayor que la obtenida cuando se encuentra solo, pudiendo decir que la presencia de otros fármacos tiene influencia en la lectura de las muestras, afectando a la exactitud.

Esto se da también en el cálculo de la concentración mediante el sistema de ecuaciones de Beer-Lambert específico de la mezcla, siendo la desviación estándar obtenida más de dos veces mayor que la correspondiente al fármaco solo.

3.2.4 Comparación de cuantificación de fármacos con HPLC. Debido a la sensibilidad de este método es común encontrarse con compuestos o impurezas que pueden afectar la interpretación de los resultados, por ello es importante la obtención y determinación de los analitos que se desean analizar, para lo cual se han empleado dos técnicas: la extracción en fase sólida y la dilución de muestra en agua ultra pura, tal como en los estudios de (Babić, Ašperger, Mutavdžić, Horvat, & Kaštelan-Macan, 2006) donde realizan el análisis de fármacos veterinarios con extracción en fase sólida, de (Gonzalez et al., 2008) que estudian la benzofenona y sus metabolitos en la orina mediante extracción en fase sólida y de (Romero et al., 2016) que usan agua ultra pura para el análisis de sustratos.

La primera técnica empleada fue la extracción en fase sólida, pero no se obtuvieron los resultados esperados, ya que se encontraron porcentajes de error bastante elevados en la obtención de la concentración de todos los fármacos al comparar con la técnica UV-VIS. En primera instancia se consideró que las concentraciones de las mezclas eran demasiado elevadas, haciendo que los



cartuchos se saturan rápidamente y no se logre la elución total de los analitos (Amin, 2007).

Para solucionar el problema se realizó una disolución a la muestra antes de realizar el proceso de extracción, con la finalidad de tener menos sitios activos ocupados y de esta forma poder cuantificar el fármaco, pero de igual manera se obtuvieron resultados erróneos.

Esto se da debido a que la extracción en fase sólida no está validada, por lo que el porcentaje de recuperación del fármaco no es veraz, influyendo en la obtención de la concentración mediante HPLC, haciendo la medición errónea, por lo que no puede ser empleada.

Además, se realizó la preparación de muestras con agua ultra pura, ya que es uno de los métodos más utilizados en distintos análisis debido a su rapidez y versatilidad. La sensibilidad de este método radica en la pureza que tenga el agua, ya que cualquier impureza puede afectar los resultados que se puedan obtener en los análisis, siendo la manipulación y almacenamiento factores críticos al momento de realizar el análisis (Stedim, GmbH, & Technology, 2014).

Los principales factores que pueden afectar a la calidad del agua son instrumentos contaminados o no suficientemente esterilizados, impurezas del aire, el almacenamiento prolongado y el uso de envases de plástico, ya que puede inducir la descomposición en el agua, provocando que los resultados no sean los deseados (Stedim et al., 2014), (Whitehead, Cchem, & R&d, 2011).

Tabla 13. Comprobación de coeficientes en el cálculo de concentraciones de ibuprofeno con HPLC utilizando agua ultra pura.

Mezcla	Estado	Concentración HPLC (mg. L ⁻¹)	Concentración UV-Vis (mg. L ⁻¹)	% Error
CPX-IBU	Adsorbido	11,43	4,99	56%
	Adsorbido	10,62	4,88	54%
SMX-CPX-PRT-IBU	Patrón	23,79	17,38	27%
	Adsorbido	14,00	8,88	57%
	Patrón	22,21	17,05	23%
Fuente: Autores				



En la tabla 13 se presentan los resultados obtenidos para el ibuprofeno tanto en HPLC y UV-VIS usando agua ultra pura para su preparación donde se puede notar que se obtuvieron porcentajes de entre 23% y 56%.

De igual manera se realizó la comparación de mezclas para el caso del paracetamol tal como se muestra en la tabla 14 donde se puede ver que los porcentajes de error obtenidos son menores, estando entre 2 y 10%. Esto se deba a que el pico en el espectro es mucho más definido, por lo que el ruido no afecta en gran medida a los resultados. Con esto se puede decir que los resultados obtenidos para este fármaco en UV-VIS usando el sistema de ecuaciones son válidos para este caso.

Tabla 14. Comprobación de coeficientes en el cálculo de concentraciones de paracetamol con HPLC utilizando agua ultra pura.

Mezcla	Estado	Concentración HPLC (mg. L ⁻¹)	Concentración UV-Vis (mg. L ⁻¹)	% Error
SMX-CPX-PRT	Adsorbido	16,17	14,88	8%
	Patrón	18,02	19,68	8%
SMX-CPX-PRT-IBU	Adsorbido	16,35	14,92	8%
	Patrón	18,58	18,26	2%
	Adsorbido	9,52	10,21	7%
	Patrón	25,68	23,22	10%
Fuente: Autores				

Tabla 15. Comprobación de coeficientes en el cálculo de concentraciones de sulfametoxazol con HPLC utilizando agua ultra pura.

Mezcla	Estado	Concentración HPLC (mg. L ⁻¹)	Concentración UV-Vis (mg. L ⁻¹)	% Error
SMX	Patrón	5,82	6,35	8%
SMX-CPX-PRT	Adsorbido	9,99	9,93	1%
	Patrón	15,23	16,86	10%
SMX-CPX-PRT-IBU	Adsorbido	11,74	11,53	2%
	Patrón	17,60	16,65	5%
	Adsorbido	10,23	9,45	8%
	Patrón	13,47	14,53	7%
Fuente: Autores				



Los resultados obtenidos para el sulfametoxazol se muestran en la tabla 15, donde al igual que en el paracetamol se puede notar que se obtienen errores relativamente bajos que oscilan entre 1 y 10%. Pudiendo decir que la concentración de este fármaco usando el sistema de ecuaciones de Beer-Lambert es válido.

Por último, se realizó la comparación para el caso de la ciprofloxacina como se puede observar en la tabla 40, en donde se nota que al igual que en el ibuprofeno existe una gran variación entre las concentraciones obtenidas entre ambos métodos, obteniendo errores entre 48 y 51%.

Tabla 16. Comprobación de coeficientes en el cálculo de concentraciones de ciprofloxacina con HPLC utilizando agua ultra pura.

Mezcla	Estado	Concentración HPLC (mg. L ⁻¹)	Concentración UV-Vis (mg. L ⁻¹)	% Error
CPX	Patrón	5,96	3,35	44%
CPX-IBU	Adsorbido	5,96	3,29	45%
SMX-CPX-PRT	Adsorbido	6,49	4,84	25%
	Patrón	13,32	19,29	45%
SMX-CPX-PRT-IBU	Adsorbido	3,65	1,52	58%
	Patrón	8,47	17,48	51%
	Adsorbido	4,31	2,52	42%
	Patrón	6,16	12,61	51%
Fuente: Autores				

Se debe notar que para el caso del ibuprofeno y ciprofloxacina los porcentajes de error obtenidos son elevados en ambos métodos, esto puede ser debido a la falta de estandarización, ya que como se observa en las tablas 15 y 16 se realiza una comparación de antibióticos puros para el caso del sulfametoxazol y ciprofloxacina donde se nota que el error de la ciprofloxacina es del 44% y del sulfametoxazol del 8% de error, comprobando que la técnica de HPLC necesita una validación.



3.3 Porcentaje y capacidad de adsorción de los fármacos.

3.3.1 Condiciones favorables de biosorción.

3.3.1.1 Influencia del pH en la remoción de mezcla de fármacos. Se realizó el análisis de la influencia de pH en la remoción de mezclas cuaternarias de concentración inicial 20 mg. L^{-1} . Las soluciones se ajustaron a pH ácidos de 2, 4 y 6, neutro y básicos de 8 y 10. Los pH de las muestras antes y después del proceso de biosorción con bagazo de caña de azúcar y mazorca de maíz a 30°C durante 60 minutos, se presentan en la tabla 17 donde se puede notar que después del contacto con ambas biomásas el pH tiende a ser ligeramente ácido, estando en un rango entre 5 y 6 aproximadamente en todos los casos, a excepción de la muestra de pH 2, la cual no se altera luego del proceso de biosorción, manteniéndose con el mismo pH. Esto se debe a que la gran mayoría de fármacos son ácidos y bases débiles, por lo que su distribución depende del pH del medio y la constante de acidez (P_{Ka}) (Villabona & Tejada, 2018).

Para los cálculos de concentraciones de fármacos se usó el sistema de ecuaciones de Beer-Lambert con los coeficientes previamente calculados para el caso de pH de 6, ya que son para esta condición. Pero para los otros pH se calcularon nuevas constantes a dichas condiciones, ya que la lectura de la absorbancia en el equipo está en función al pH de la muestra, alterando los coeficientes obtenidos y por ende las concentraciones que se calculan (Kwon et al., 2018).

Tabla 17. Valores de pH de mezcla antes y después del proceso de biosorción.

pH inicial	pH Final	
	BCA	MZM
2,05	2,21	2,23
3,99	5,11	5,08
5,98	5,00	5,44
6,99	5,39	5,18
8,00	5,45	5,58
9,99	5,77	6,10
Fuente: Autores		



-*Bagazo de caña de azúcar*. En las ilustraciones 6 y 7 se muestran los porcentajes de remoción y capacidades de adsorción en bagazo de caña de azúcar de los cuatro fármacos presentes en la muestra a los distintos pH, respectivamente.

La ciprofloxacina se adsorbe menos a pH ácidos debido a que este fármaco es más soluble a pH ácidos lo que hace que sea más afín al agua que al adsorbente, en cambio se adsorbe mejor a pH neutro debido a que la CPX es un compuesto zwitterion y es donde es menos soluble (Li et al., 2011).

Para el paracetamol tiene poca influencia el pH ya que este fármaco tiene un P_{Ka} de 9 por lo que a pH por debajo de este se mantiene siempre de forma neutra (Freire, 2018).

Cuando el punto de carga cero de la biomasa es mayor al pH de la muestra, esta se encuentra con carga negativa. Por otro lado, los fármacos se encuentran cargados negativamente debido a que los pH son mayores a los valores de pKa expuestos en la tabla 18, por lo que se da una mejor remoción de estos fármacos. Tal como en el estudio de (Mestre et al., 2009) en el cual las mejores remociones de ibuprofeno se logran a pH ácidos con todos los tipos de carbón activado analizados.

Tabla 18. Constante de disociación de fármacos.

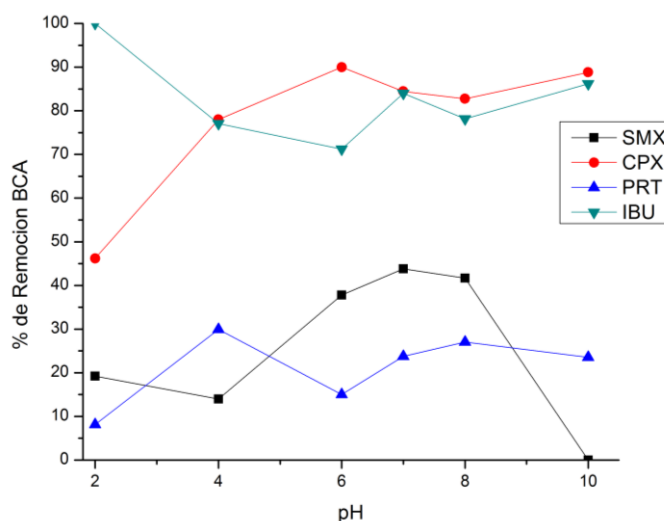
Fármaco	P_{Ka}
Ibuprofeno	5,2
Paracetamol	9,9
Sulfametoxazol	5,6
Ciprofloxacina	6,69/8,74
Fuente: (Villabona & Tejada, 2018)	

En el sulfametoxazol, se observa que la máxima remoción se da a pH de 6 y 7, cuando el fármaco esta con carga neutra o ligeramente positiva y la biomasa en forma neutra o ligeramente negativa, favoreciendo la atracción electrostática, por otro lado cuando el SMX está en forma neutra favorece la formación de puentes de hidrógeno (Teixeira, Delerue & Santos, 2012).

La mayor adsorción del ibuprofeno a pH de 2 y 7 coincide con (Essandoh, Kunwar, Pittman, Mohan, & Mlsna, 2015) quienes suponen que a este pH los

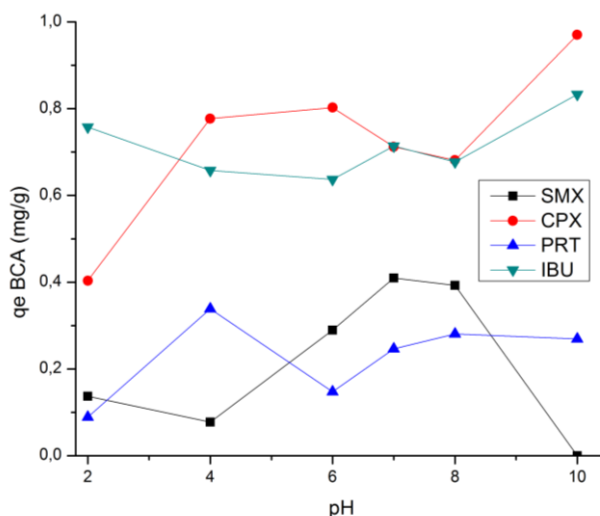
grupos fenólicos presentes en la biomasa actúan como donadores de H^+ para formar puentes de hidrogeno con anión carboxilato de ibuprofeno.

Ilustración 6. Influencia de pH en el % de Remoción de fármacos en bagazo de caña de azúcar.



Fuente: Autores.

Ilustración 7. Influencia de pH en la capacidad de adsorción de fármacos en bagazo de caña de azúcar.



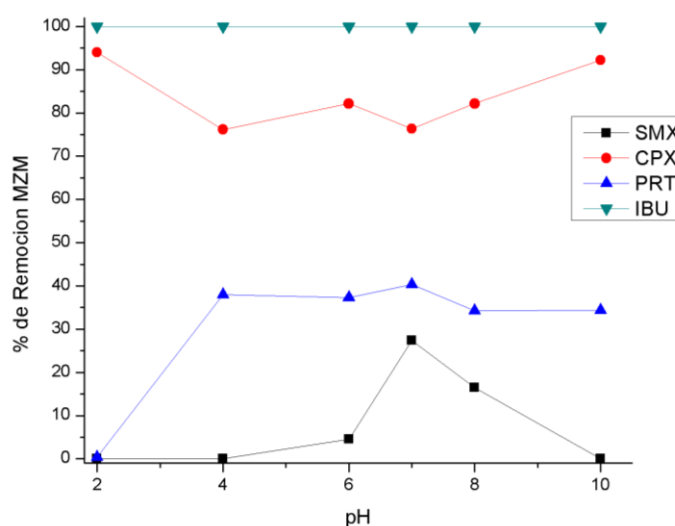
Fuente: Autores.

Debido a que se encuentran en mezcla, se debe determinar el pH global óptimo para todos los fármacos, siendo este correspondiente a 7, ya que, aunque afecte a la capacidad de adsorción en algunos casos, como ciprofloxacina y paracetamol, es cuando se obtiene un mayor porcentaje de remoción en conjunto, logrando eliminar la máxima cantidad de sulfametoxazol y solo afectando un 6% la remoción de paracetamol.

-*Mazorca de maíz*. Los porcentajes de remoción y capacidades de adsorción obtenidos para la mazorca de maíz a las condiciones de biosorción descritas anteriormente se presentan en las ilustraciones 8 y 9. En este caso se puede notar que en el paracetamol e ibuprofeno no se tiene una influencia significativa en sus remociones, a excepción del pH 2 en el caso de paracetamol. Esto concuerda con los resultados expuestos por (Villaescusa, Fiol, Poch, Bianchi, & Bazzicalupi, 2011) donde la remoción del paracetamol no depende del pH, siendo igual en todos los casos con distintos biosorbentes.

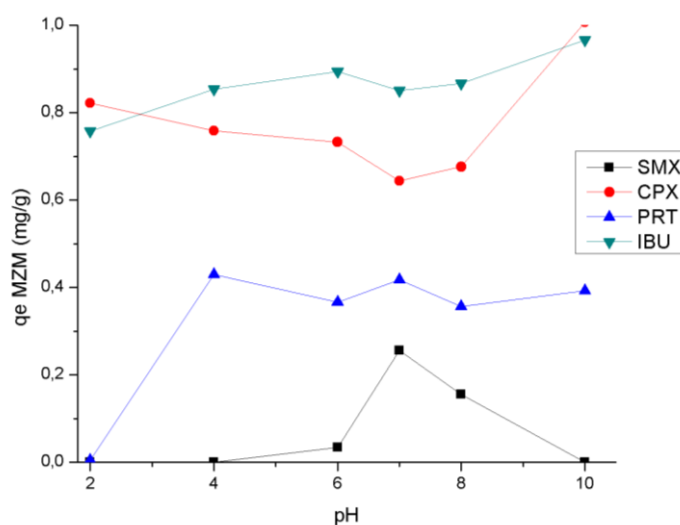
En el sulfametoxazol y la ciprofloxacina las mejores capacidades de adsorción se dan a pH de 7 al igual que lo que sucede con el bagazo de caña de azúcar.

Ilustración 8. Influencia de pH en el % de Remoción de fármacos en mazorca de maíz.



Fuente: Autores.

Ilustración 9. Influencia de pH en la capacidad de adsorción de fármacos en mazorca de maíz.



Fuente: Autores.

El pH global para la remoción de la mezcla cuaternaria con mazorca de maíz coincide con el correspondiente al bagazo de caña, es decir pH de 7. A este pH de igual manera se logra la máxima remoción de sulfametoxazol y decrecen 10% la remoción de ciprofloxacina. Además, se logra mejorar la remoción de ibuprofeno y paracetamol con mazorca de maíz con respecto a la otra biomasa en un 16%, pero decrece la remoción de sulfametoxazol en un 16% y de ciprofloxacina en un 7%.

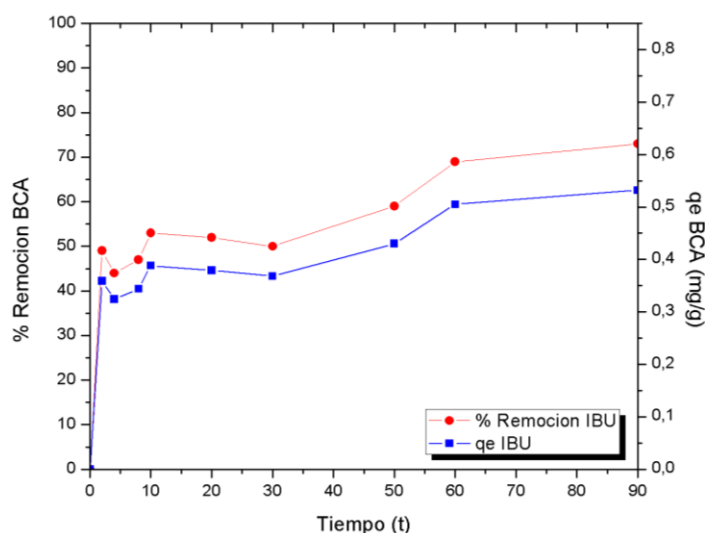
Este resultado asegura que se puede trabajar a pH neutro para la remoción de una mezcla de fármacos.

3.3.1.2 Influencia del tiempo en la remoción de mezcla de fármacos. Este estudio se lo realizó con una mezcla cuaternaria de 20 mg.L^{-1} y pH de 6, a 30°C durante distintos periodos de tiempo.

-Bagazo de caña de azúcar. En la ilustración 10 se presentan los resultados obtenidos para el ibuprofeno con bagazo de caña de azúcar, pudiendo notar que se alcanza la mayor remoción a los 90 minutos, pero no difiere mucho con respecto a la obtenida a los 60 minutos, por lo que se considera este como el mejor tiempo ya que la biomasa tiene una alta capacidad de adsorción.

Los resultados obtenidos pueden ser comparados con los de (Mansouri et al., 2015), dado que se obtienen una alta remoción de este fármaco presente en una mezcla con cafeína con carbón activado en un corto lapso de tiempo.

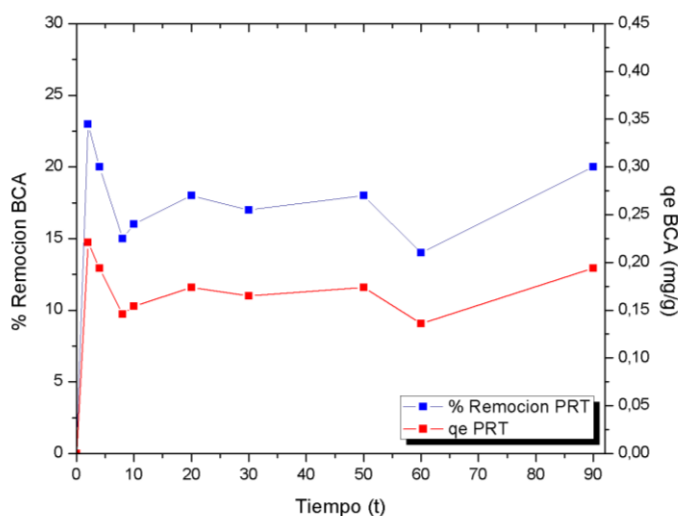
Ilustración 10. Influencia del tiempo de contacto en la capacidad de adsorción de ibuprofeno en bagazo de caña de azúcar.



Fuente: Autores.

En la ilustración 11 se presentan los resultados correspondientes a paracetamol adsorbido con esta biomasa, donde se nota que la máxima tasa de remoción se obtiene a los 2 minutos correspondiendo a 21%. Sin embargo, la remoción de este fármaco no varía en gran cantidad con respecto al tiempo.

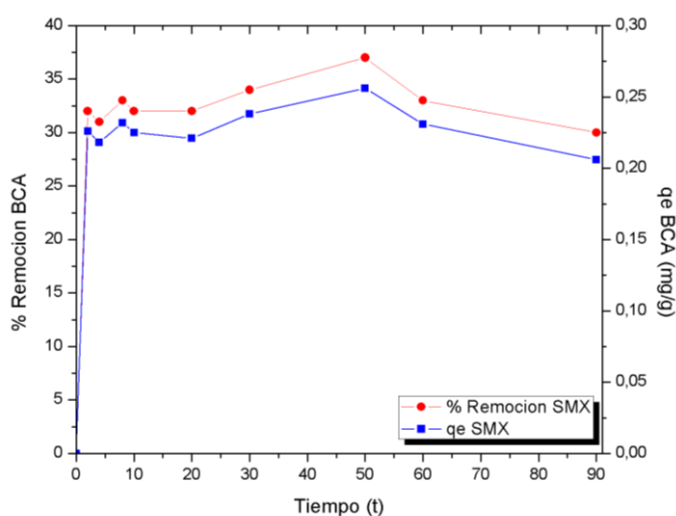
Ilustración 11. Influencia del tiempo de contacto en la capacidad de adsorción de paracetamol en bagazo de caña de azúcar.



Fuente: Autores.

La mayor capacidad de adsorción de la biomasa para sulfametoxazol se obtiene a los 50 minutos, tal como se muestra en la ilustración 12, siendo igual al necesario en el estudio de (Sotelo et al., 2014), ya que en ese transcurso de tiempo se da la máxima remoción de cafeína. El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio para la adsorción con el bagazo de caña es menor al requerido usando carbón activado (Çalışkan & Göktürk, 2010).

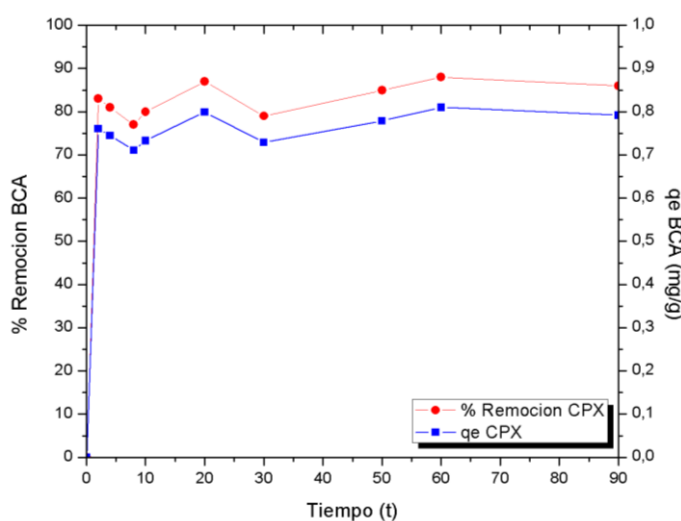
Ilustración 12. Influencia del tiempo de contacto en la capacidad de adsorción de sulfametoxazol en bagazo de caña de azúcar.



Fuente: Autores.

La ciprofloxacina alcanza el equilibrio a los 50 minutos, sin embargo, a los 10 min ya se alcanzó una remoción del 80%, como se observa en la ilustración 13.

Ilustración 13. Influencia del tiempo de contacto en la capacidad de adsorción de ciprofloxacina en bagazo de caña de azúcar.



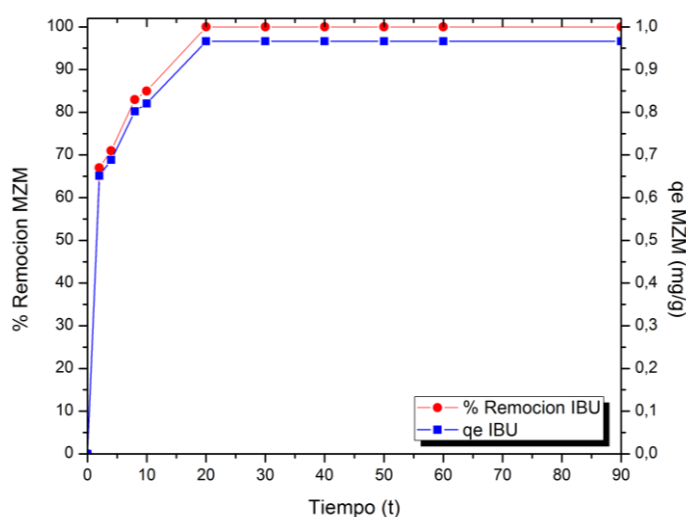
Fuente: Autores.

Debido a que todos los fármacos se encuentran en una misma solución, el tiempo de adsorción debe ser el mismo en todos los casos, por lo que se ha considerado que el tiempo global de adsorción para el bagazo de caña de azúcar es de 60 min, ya que se obtiene la máxima remoción de ciprofloxacina (88%) e ibuprofeno (69%), pero decrece la remoción de sulfametoxazol en un 4% y del paracetamol en un 7% con respecto a la máxima cantidad de remoción posible, correspondiendo a tasas del 33 y 14% respectivamente. Este tiempo es comparable al expuesto en (Martínez, Torres, García, & Cruz, 2013) donde es necesario un tiempo mayor a 30 minutos para poder remover la máxima cantidad de cadmio posible.

-*Mazorca de maíz*. En la remoción de ibuprofeno con mazorca de maíz se puede notar en la ilustración 14 que se alcanza el equilibrio rápidamente, ya que se remueve completamente el fármaco a los 20 minutos, manteniéndose este porcentaje hasta los 90 minutos.

El porcentaje de remoción del fármaco es igual al obtenido para la cafeína con bagazo de caña de azúcar mezclado con fibra de coco en el estudio de (Rojo et al., 2016), pero menor que el necesario para su adsorción en carbón activo (Mestre, Pires, Nogueira, & Carvalho, 2007).

Ilustración 14. Influencia del tiempo de contacto en la capacidad de adsorción de ibuprofeno en mazorca de maíz.

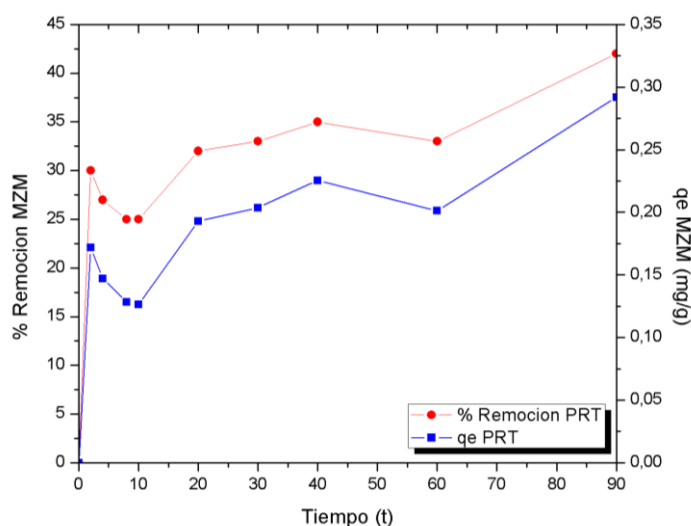


Fuente: Autores.

La máxima capacidad de adsorción en la remoción de paracetamol con esta biomasa se alcanza a los 40 minutos, tal como se observa en la ilustración 15, logrando una remoción del fármaco de 35%, pero no existe una diferencia significativa con respecto a la de los 20 y 30 minutos. Pudiendo decir que el tiempo óptimo de adsorción para el paracetamol se da a los 20 minutos, con tan solo un 3% menos de remoción.

El comportamiento de este fármaco es similar al de diclofenaco en el análisis de la adsorción competitiva con cafeína expuesto por (Sotelo et al., 2014) ya que su máxima remoción se da en un corto lapso de tiempo.

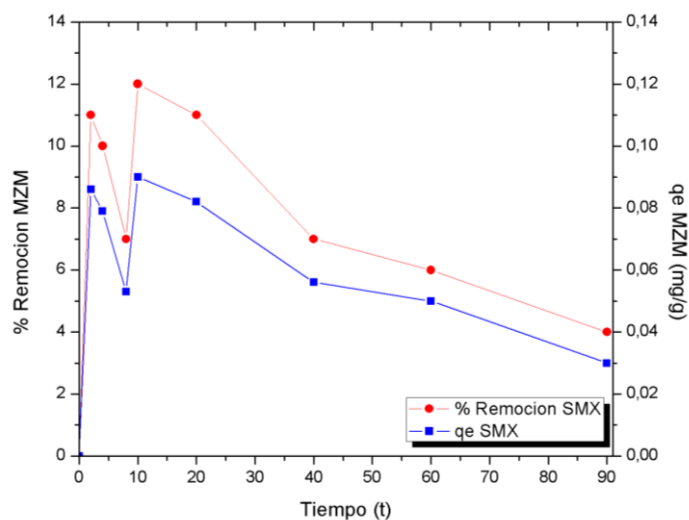
Ilustración 15. Influencia del tiempo de contacto en la capacidad de adsorción de paracetamol en mazorca de maíz.



Fuente: Autores.

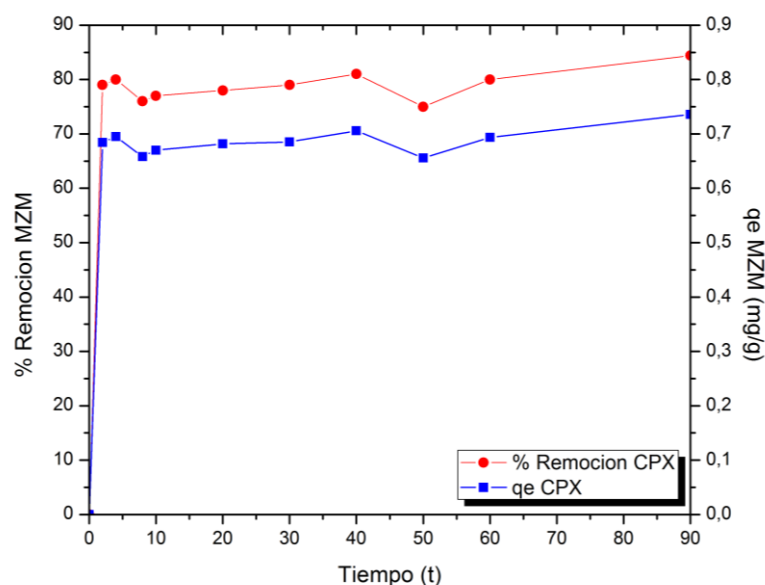
En la ilustración 16 se observan los resultados obtenidos de sulfametoxazol, que logra la máxima capacidad de adsorción a los 10 minutos, correspondiendo a un porcentaje remoción del 12%. Los resultados con este fármaco concuerdan con lo expuesto por (Jung et al., 2015) quienes demuestran que la remoción de fármacos es menor cuando se encuentra en mezcla en comparación a cuando está solo.

Ilustración 16. Influencia del tiempo de contacto en la capacidad de adsorción de sulfametoxazol en mazorca de maíz.



Fuente: Autores.

Ilustración 17. Influencia del tiempo de contacto en la capacidad de adsorción de ciprofloxacina en mazorca de maíz.



Fuente: Autores.

La ciprofloxacina alcanza el equilibrio antes de los 10 min con un 80% de remoción aproximadamente, como se aprecia en la ilustración 17. Los resultados obtenidos con la ciprofloxacina son comparables con los obtenidos por (Yin et al., 2018) en la adsorción del CPX sobre turmalina negra.

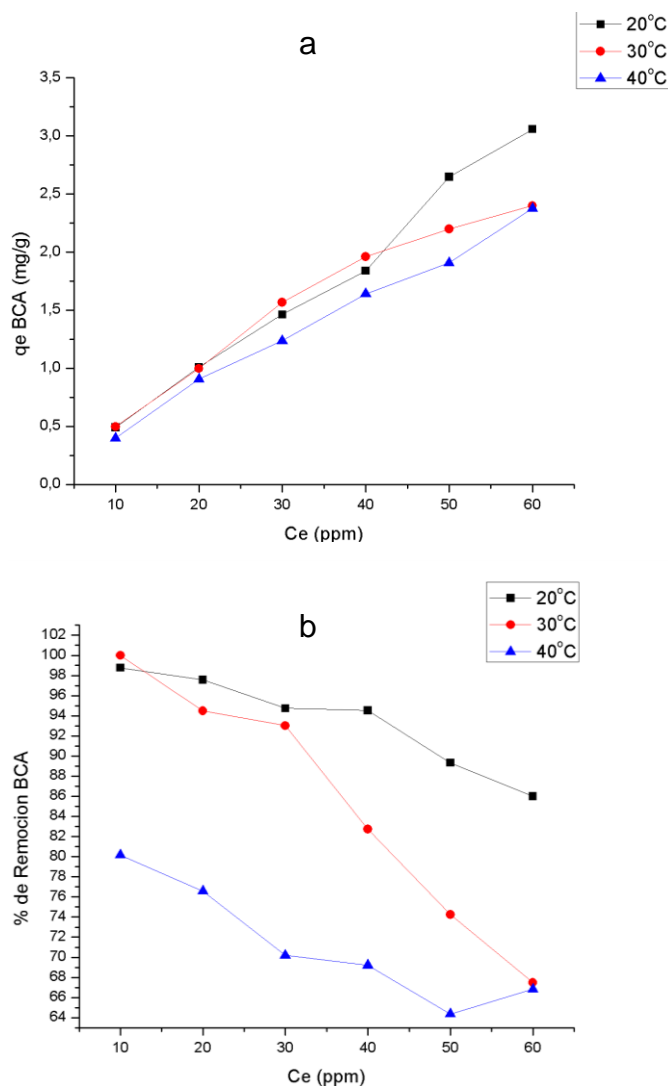


Se considera que el tiempo global de adsorción para la mazorca de maíz es de 20 minutos, debido a que se obtienen las máximas remociones de paracetamol e ibuprofeno como se mencionó anteriormente y decrece tan solo 1% con respecto a la máxima remoción de sulfametoxazol, además se logra una remoción de 78% de ciprofloxacina. En este caso, el ibuprofeno es el fármaco que se logra remover en mayor cantidad, ya que se lo elimina completamente, tal como en el estudio de (Jung et al., 2015), en el cual el Ibuprofeno se adsorbe más que el diclofenaco y el naproxeno debido a su pequeña estructura molecular.

3.3.1.3 Influencia de la concentración de la solución y de la temperatura en la remoción de mezcla de fármacos. Se estudiaron los efectos de la temperatura a 20, 30 y 40°C, sobre la mezcla de los 4 fármacos con las diferentes biomásas, a concentraciones que van desde 10 a 60 mg. L^{-1} , a pH de 6 durante 60 min.

-Bagazo de caña. Se realizó la adsorción del ibuprofeno a las temperaturas establecidas. Los resultados se presentan en la ilustración 18a donde se nota que la adsorción es favorable; sin embargo, al aumentar la temperatura existe una disminución de la capacidad de adsorción del fármaco en la biomasa. Esto es debido a la solubilidad que tiene el ibuprofeno en el agua, haciendo que incremente a mayores temperatura, provocando que la capacidad de adsorción disminuya (Hiller, 2017). De la misma forma en la ilustración 18b se ve que el porcentaje de remoción del fármaco disminuye al aumentar la temperatura y la concentración. Existe un porcentaje de remoción del 100%, para el caso de concentraciones bajas y temperaturas de 20 y 30 °C, mientras que a la temperatura de 40 °C el porcentaje de remoción disminuye un 20%.

Ilustración 18. Influencia de la temperatura en la adsorción del ibuprofeno en bagazo de caña de azúcar, a. Capacidad de adsorción, b. Porcentaje de remoción.

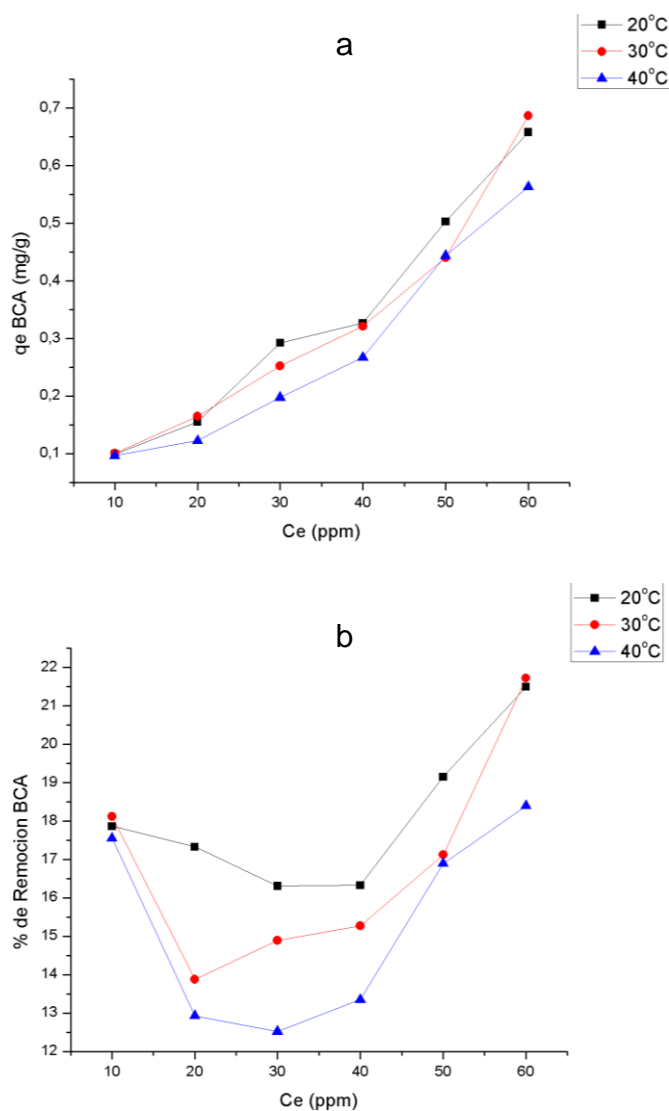


Fuente: Autores.

En la ilustración 19a se exponen los resultados de la influencia de la temperatura y concentración en la remoción del paracetamol, donde se puede ver que la interacción entre el fármaco y la biomasa es débil, contrario a lo que se expresa en otros estudios donde la interacción sorbato-sorbente es mayor; como en el caso del paracetamol y carbón activado en el estudio de (Ferreira, Couto Junior, Carvalho, Arroyo, & Barros, 2015), con semillas secas de aceitunas en (Stone & Al-sharify, 2018), y con sedimentos de coloides en (Zhao, Yang, Wang, & Han, 2016).

La débil interacción se debe al tamaño de los poros del bagazo de caña que provoca una desventaja para la interacción con el paracetamol (Ribeiro et al., 2011), sin embargo, esta interacción puede ser mejorada modificando al bagazo de caña con H_2SO_4 , NaOH o Urea, aumentando de esta forma la interacción del fármaco con la biomasa (Khan et al., 2012). Se aprecia en la ilustración 19b que su afinidad es mayor a 20 °C. El porcentaje de remoción para este fármaco es bastante bajo siendo de un 18% para los 3 casos cuando se tiene una concentración de 10 mg.L^{-1} , pero aumenta a concentraciones altas, como la de 60 mg.L^{-1} llegando hasta 23% de remoción a temperatura de 20°C.

Ilustración 19. Influencia de la temperatura en la adsorción del paracetamol en bagazo de caña de azúcar, a. Capacidad de adsorción, b. Porcentaje de remoción.

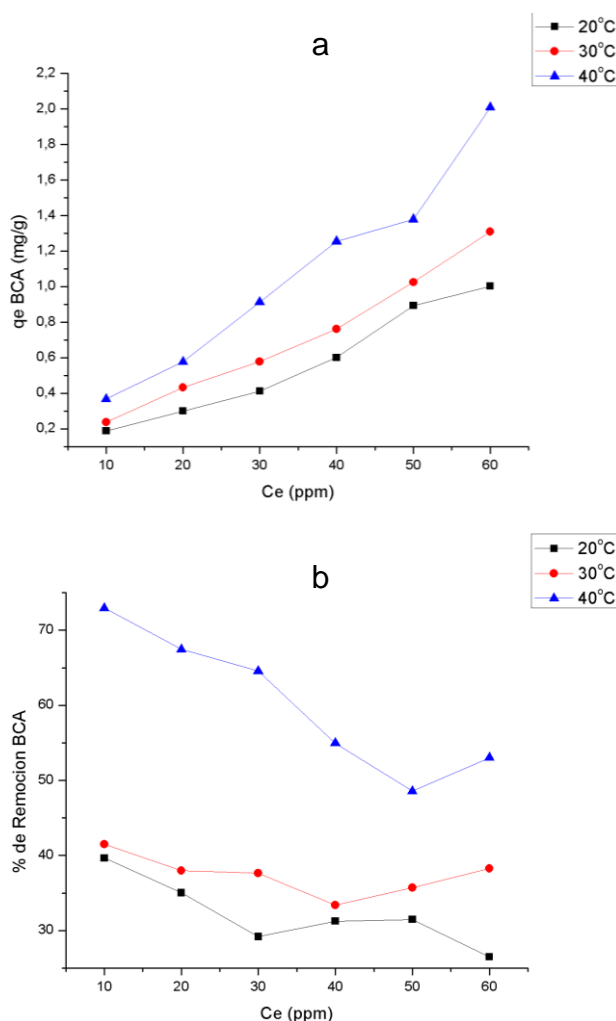


Fuente: Autores.

La ilustración 20a muestran los resultados obtenidos para el sulfametoxazol, notando que la afinidad entre la biomasa y el fármaco es favorable, aumentando la capacidad de adsorción al aumentar la concentración inicial, esto es debido a que la fuerza impulsora es la concentración y si aumenta la alta concentración inicial proporciona una fuerza que supera la resistencia asociada a la transferencia de masa (Ahsan et al., 2018).

En este caso existe un aumento de la capacidad de adsorción al aumentar la temperatura, por lo que se tienen una mayor capacidad a los 40°C. En la ilustración 20b se nota que el porcentaje de remoción del fármaco en la biomasa es mayor a la temperatura de los 40°C iniciando con 74%; sin embargo, se nota que el porcentaje de remoción para las otras temperaturas se mantiene.

Ilustración 20. Influencia de la temperatura en la adsorción del sulfametoxazol en bagazo de caña de azúcar, a. Capacidad de adsorción, b. Porcentaje de remoción.

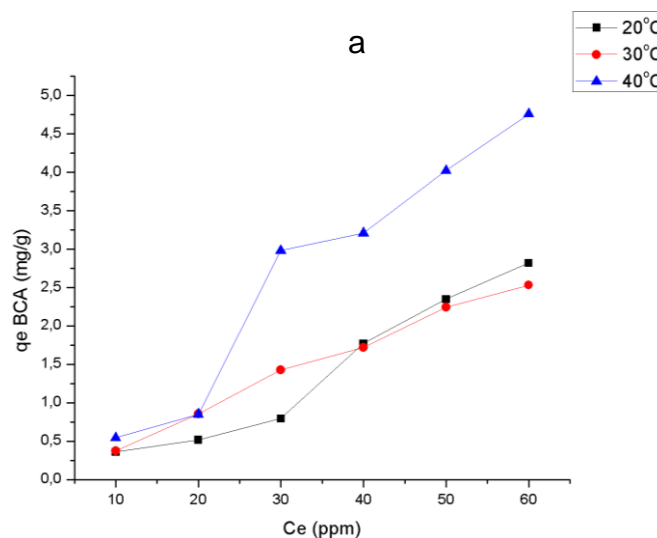


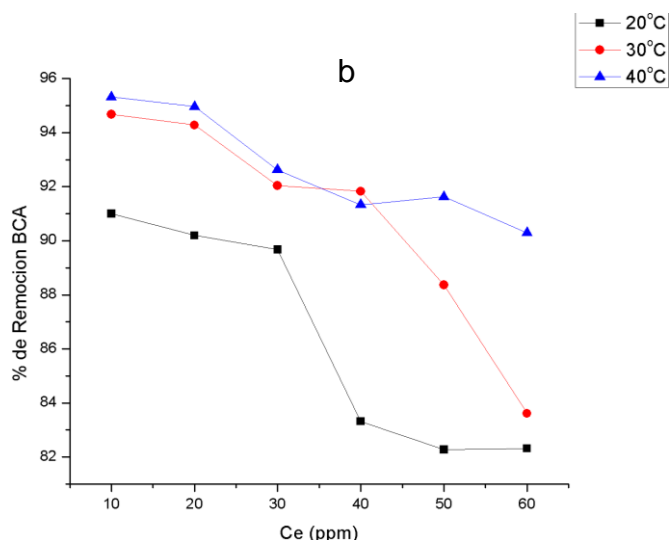
Fuente: Autores.

Los resultados del comportamiento que tiene la ciprofloxacina en el bagazo de caña se muestran en la ilustración 21a, donde se aprecia que existe una adsorción favorable ya que la capacidad de adsorción es directamente proporcional a la temperatura, siendo a 40°C cuando se obtienen las mejores remociones. Este comportamiento puede ser comparado con los de otros estudios de biosorbentes con ciprofloxacina como el de (Bajpai et al., 2012) con aserrín de madera, o el de (Movassaghi, 2018) con cáscara de avena, donde se evidencian mejores remociones a mayores temperaturas.

La ilustración 21b muestra un porcentaje de adsorción elevado para este fármaco, logrando remociones de 95, 92 y 87% de remoción para las temperaturas de 40, 30 y 20°C respectivamente. La remoción es menor a mayores concentraciones, ya que los sitios activos se saturan debido a la mayor cantidad de fármaco.

Ilustración 21. Influencia de la temperatura en la adsorción de la ciprofloxacina en bagazo de caña de azúcar, a. Capacidad de adsorción, b. Porcentaje de remoción.





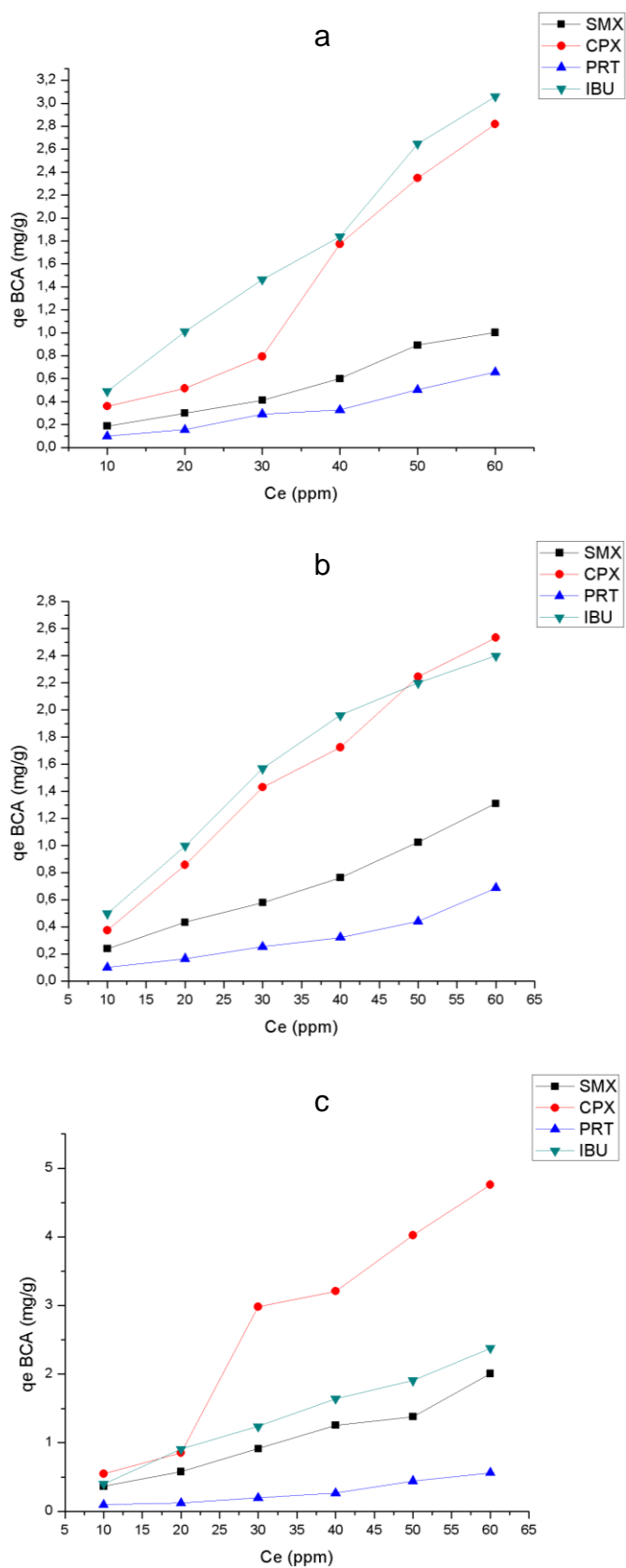
Fuente: Autores.

Por último, se realiza el análisis del comportamiento de la mezcla de los fármacos en las diferentes temperaturas, donde se compara la capacidad de adsorción que tiene cada uno con respecto al otro, esto se puede apreciar en la ilustración 22. Se observa que existe una mayor capacidad de adsorción en la biomasa a 20 °C para antiinflamatorios y a 40°C para antibióticos.

Se aprecia un cambio en el comportamiento de los fármacos debido a la afinidad con la biomasa. Esto explicaría la disminución de la capacidad de adsorción de los antiinflamatorios contra los antibióticos al aumentar la temperatura. Este fenómeno es bastante habitual en adsorciones con mezclas como el caso de ibuprofeno y amoxicilina en el estudio de (Mansouri et al., 2015) y de diclofenaco y cafeína en carbón activado como se muestra en (Sotelo et al., 2014), donde se distingue que a diferentes condiciones de adsorción se tiene distinta afinidad con el adsorbente.



Ilustración 22. Influencia de la temperatura en la adsorción de mezclas de fármacos en bagazo de caña de azúcar, a. Temperatura de 20°C, b. Temperatura de 30°C, c. Temperatura de 40°C

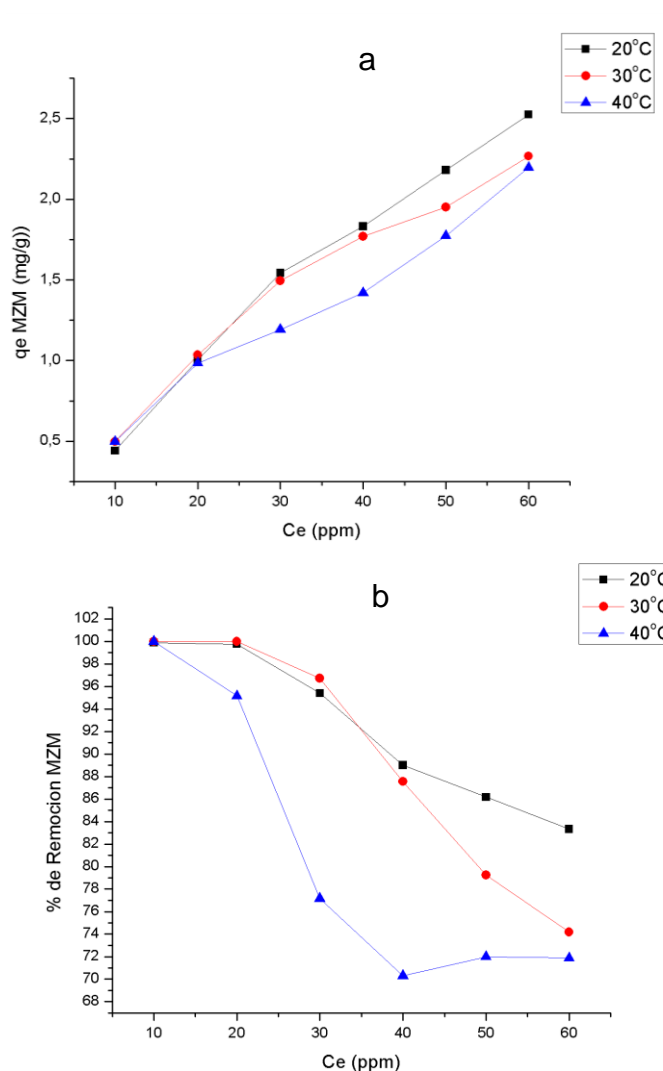


Fuente: Autores.

-Mazorca de maíz. Se realizó el análisis de la mezcla de los 4 fármacos con mazorca de maíz en las mismas condiciones que para el bagazo de caña.

Se puede observar en la ilustración 23a que la capacidad de adsorción que tiene el ibuprofeno con respecto a la biomasa es favorable, siendo directamente proporcional a la concentración e inversamente proporcional a la temperatura, tal como sucede con el bagazo de caña de azúcar. También se aprecia en la ilustración 23b el porcentaje de adsorción que este tiene dando como resultado una adsorción del 100% cuando se trata de una mezcla de 10 mg. L⁻¹ hasta llegar a un 82 y 80% de adsorción para las temperaturas de 20 y 30 °C respectivamente, sin embargo, la temperatura de 40°C disminuye hasta el 70%.

Ilustración 23. Influencia de la temperatura en la adsorción de ibuprofeno en mazorca de maíz, a. Capacidad de adsorción, b. % de remoción.

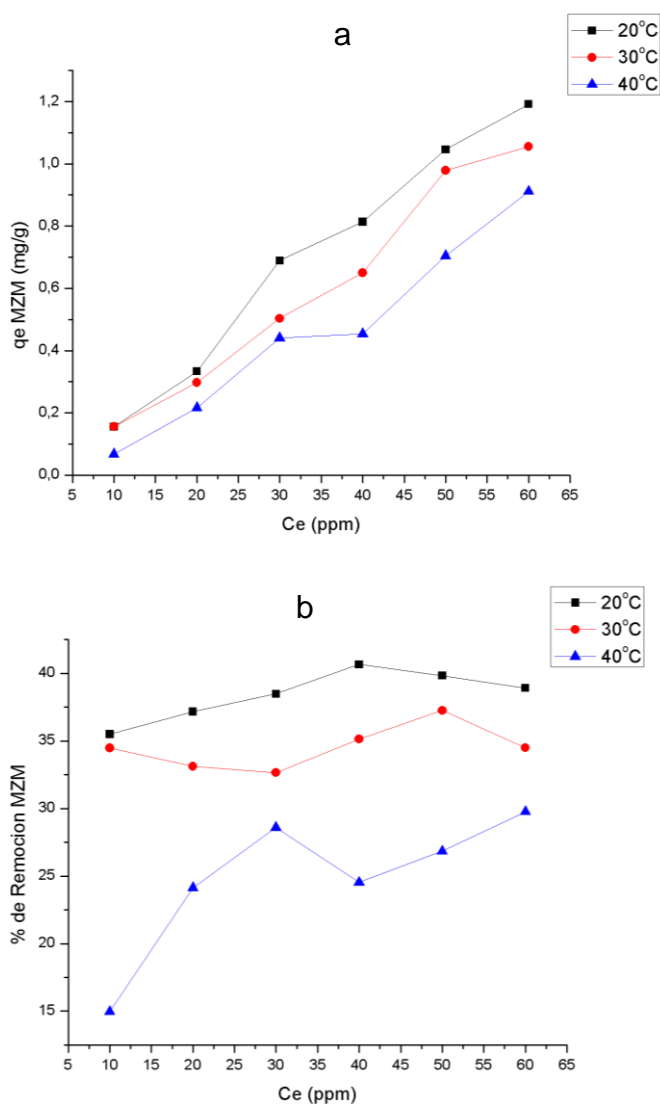


Fuente: Autores.

La ilustración 24a muestra el comportamiento del paracetamol, donde existe una disminución de la capacidad de adsorción al aumentar la temperatura.

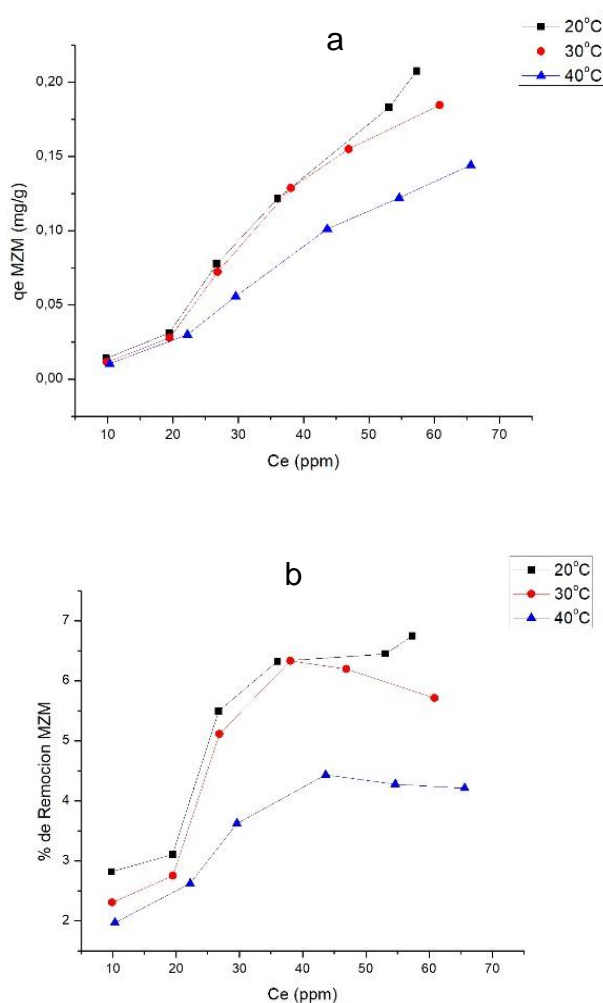
El porcentaje de remoción del paracetamol aumenta con la concentración inicial del fármaco como indica la ilustración 24b, lo que marca una diferencia con los otros fármacos que disminuyen el porcentaje de remoción con el aumento de la concentración.

Ilustración 24. Influencia de la temperatura en la adsorción de paracetamol en mazorca de maíz, a. Capacidad de adsorción, b. % de remoción.



Fuente: Autores.

Ilustración 25. Influencia de la temperatura en la adsorción de sulfametoxazol en mazorca de maíz, a. Capacidad de adsorción, b. % de remoción.



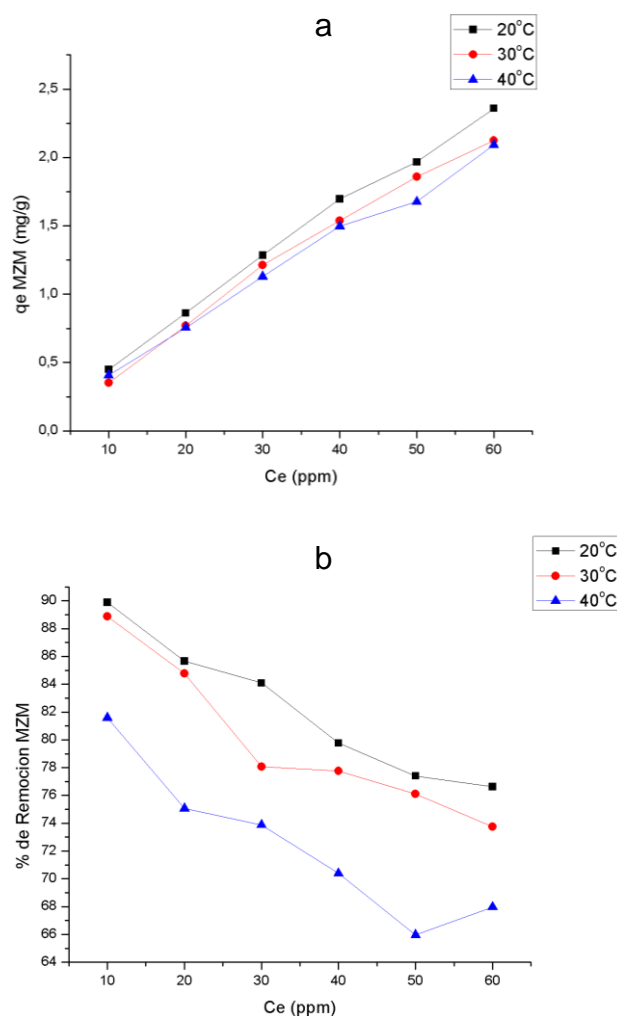
Fuente: Autores.

El comportamiento del sulfametoxazol se observa en la ilustración 25a, la capacidad de adsorción aumenta en función de la concentración. Sin embargo, se puede ver que existe una disminución con el aumento de la temperatura.

En la ilustración 26a, se aprecia la capacidad de adsorción de la ciprofloxacina, notando un aumento de la capacidad de adsorción a mayores concentraciones y menores temperaturas.

También se analiza el porcentaje de adsorción en la ilustración 26b, donde a concentraciones bajas existe un alto porcentaje de adsorción de un 90, 89 y 82% en las temperaturas de 20, 30 y 40 °C respectivamente, disminuyendo al aumentar la concentración. A pesar de esto se puede distinguir que existe un mayor porcentaje de remoción para el caso del bagazo de caña.

Ilustración 26. Influencia de la temperatura en la adsorción de la ciprofloxacina en mazorca de maíz, a. Capacidad de adsorción, b. % de remoción.

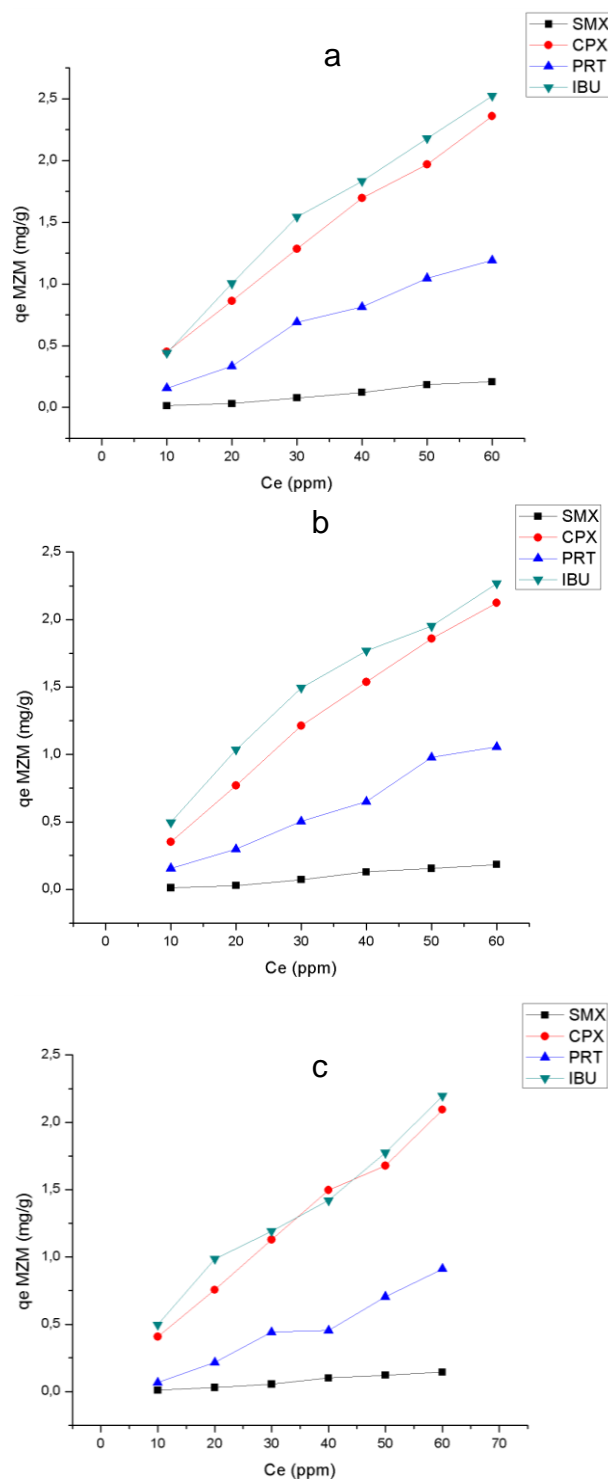


Fuente: Autores.

Por último, se observa el comportamiento que tiene la mezcla de fármacos en las diferentes temperaturas como lo describe la ilustración 27. Se ve una disminución de la capacidad de adsorción al aumentar la temperatura como se mencionó anteriormente.



Ilustración 27. Influencia de la temperatura en la adsorción de mezclas de fármacos en mazorca de maíz, a. Temperatura de 20°C, b. Temperatura de 30°C, c. Temperatura de 40°C



Fuente: Autores.

En el caso de la mazorca de maíz se puede ver que la mejor temperatura para la adsorción en esta biomasa es a los 20°C, ya que a las otras temperaturas disminuye la capacidad de adsorción.



Con respecto a los adsorbentes se puede notar que existe una mayor adsorción en el bagazo de caña, en especial de la ciprofloxacina a los 40°C y del ibuprofeno a los 20°C. Sin embargo, se puede decir que existe una mayor capacidad de adsorción para el paracetamol en la mazorca de maíz.

3.3.2 Equilibrio de Adsorción. Los equilibrios de adsorción ayudan a entender cómo se efectúa la adsorción indicando la cantidad de sorbato eliminado por el sorbente en la distribución entre la fase líquida y la fase sólida. Se aplicaron dos modelos usualmente empleados para el análisis de fármacos, que son los modelos de Langmuir y Freundlich (Santaufemia, Torres, & Abalde, 2010).

3.3.2.1 Isoterma de Langmuir. En la tabla 18 se expresan los resultados obtenidos para el modelo de Langmuir en el bagazo de caña y mazorca de maíz, para los diferentes fármacos a diferentes temperaturas.

Tabla 18. Parámetros de los modelos de adsorción para las isotermas de Langmuir en bagazo de caña de azúcar y mazorca de maíz.

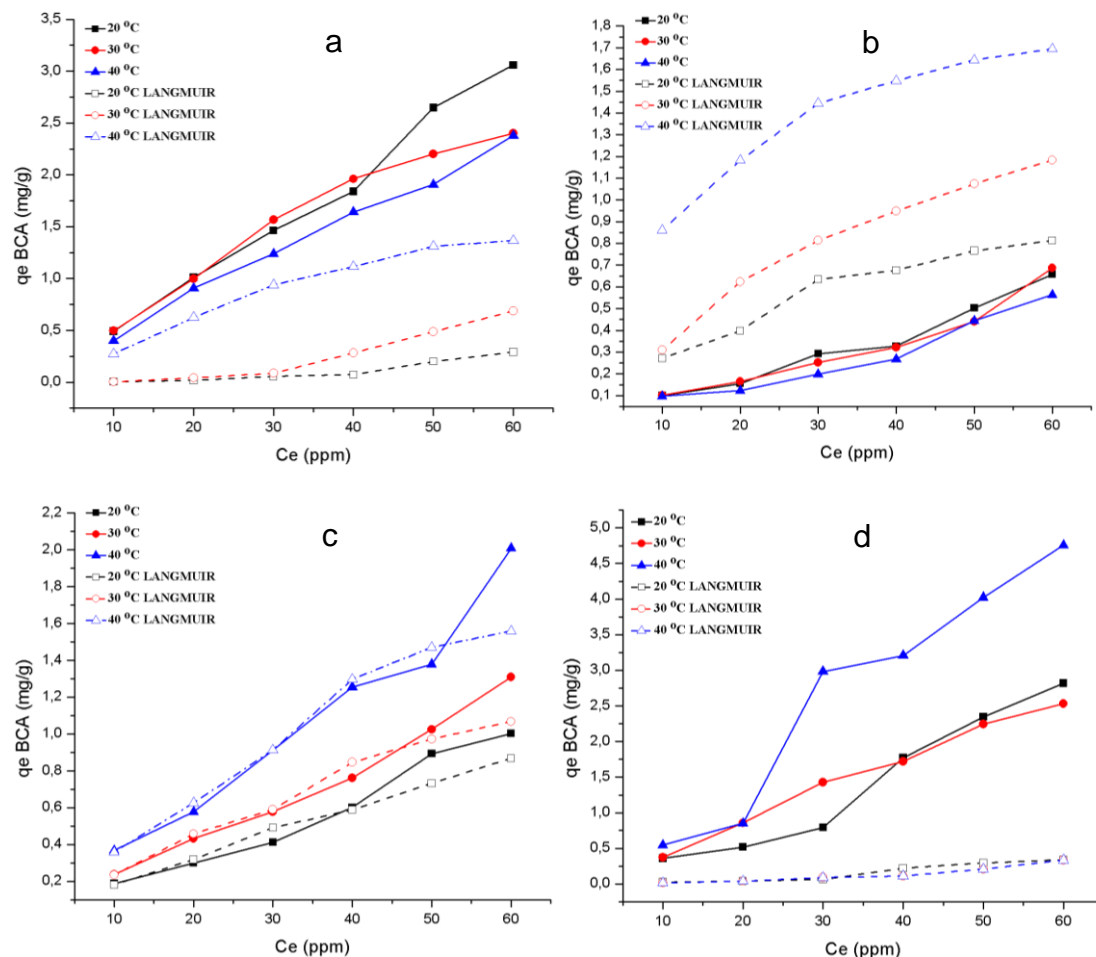
Temperatura	Fármaco	Bagazo de caña			Mazorca de maíz		
		q_{em} (mg.g ⁻¹)	K (L.mg ⁻¹)	R ²	q_{em} (mg.g ⁻¹)	K (L.mg ⁻¹)	R ²
20°C	IBU	2,26	2,22	0,97	1,89	30,12	0,98
	PRT	-76,45	0,00	0,99	-3,83	-0,01	1,00
	SMX	1,52	0,02	0,98	-0,09	-0,01	0,98
	CPX	0,98	1,50	0,06	0,92	-1,06	0,03
30°C	IBU	1,66	474,16	0,88	1,83	581335	0,67
	PRT	1,99	0,01	0,95	-11694	0,00	1,00
	SMX	3,24	0,01	0,99	-0,06	-0,02	0,98
	CPX	3,72	0,27	1,00	2,41	0,19	0,99
40°C	IBU	3,19	0,07	1,00	1,07	-279	1,00
	PRT	1,16	0,01	0,91	-0,39	-0,02	0,95
	SMX	2,16	0,07	0,99	-0,07	-0,01	0,99
	CPX	7,16	0,15	1,00	2,63	0,10	0,99

Fuente: Autores

Se obtuvieron valores de R² cercanos a 1 como se evidencia en la tabla 18, demostrando que tienen una tendencia lineal, excluyendo a la ciprofloxacina de 20°C con un R² de 0,06 y de 0,03 para el bagazo y el maíz respectivamente. A pesar de esto no se puede ver un ajuste para el ibuprofeno, paracetamol y ciprofloxacina con el bagazo de caña como se puede distinguir en la ilustración

28a, 28b, 28d respectivamente, siendo solo acoplable al sulfametoxazol como se ve en la ilustración 28c.

Ilustración 28. Modelos de Langmuir en bagazo de caña de azúcar para los fármacos: a. Ibuprofeno, b. Paracetamol, c. Sulfametoxazol y d. Ciprofloxacina.

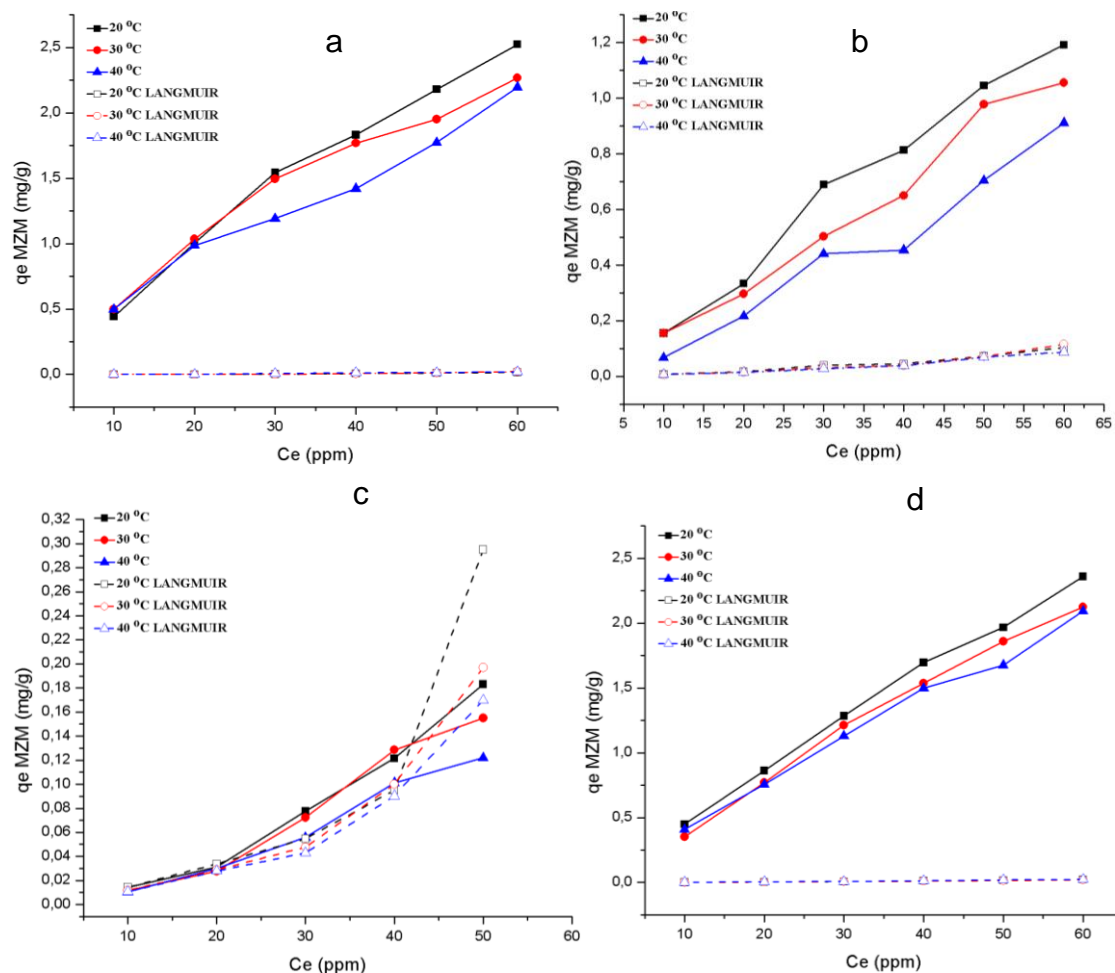


Fuente: Autores.

De igual manera se tiene los mismos resultados con la mazorca de maíz como se aprecia en la ilustración 29a, 29b y 29d donde no existe relación con el modelo y los fármacos, siendo de igual forma solo acoplable al sulfametoxazol como se observa en la ilustración 29c. Caso contrario de lo que sucede con otros estudios donde se observa que existe un mejor acoplamiento de este modelo para el ibuprofeno, paracetamol, ciprofloxacina, con diferentes adsorbentes como se puede ver en los estudios de (Cho, Huang, & Schwab, 2011), (Khan et al., 2012), (Ahsan et al., 2018) respectivamente. Sin embargo, se corrobora el acoplamiento del modelo con el sulfametoxazol como describe (Bajpai et al., 2012). Cabe

recaltar que estos estudios son realizados con fármacos por separado y no con una mezcla de los mismos.

Ilustración 29. Modelos de Langmuir en mazorca de maíz para los fármacos: a. Ibuprofeno, b. Paracetamol, c. Sulfametoxazol y d. Ciprofloxacina.



Fuente: Autores.

El mal acoplamiento con el modelo puede ser debido a la polaridad que tienen los fármacos, haciendo que la interacción con los grupos carboxilos de la biomasa sea débil o difícil (Santaufemia et al., 2010), dando como resultado que no existe una interacción en monocapa sino en múltiples capas (Nourmoradi, Moghadam, Jafari, & Kamarehie, 2018).

3.3.2.2 Isoterma de Freundlich. De igual manera se realizó el modelo de Freundlich para los 4 fármacos a diferentes temperaturas, y los resultados obtenidos se aprecian en la tabla 19, donde se observa que tienen valores R^2 muy cercanos a 1, indicando una tendencia lineal (Nourmoradi et al., 2018).



Tabla 19. Parámetros de los modelos de absorción para las isotermas de Freundlich en bagazo de caña de azúcar y mazorca de maíz.

Temperatura	Fármaco	Bagazo de caña			Mazorca de maíz		
		K (L.mg ⁻¹)	n ⁻¹	R ²	K (L.mg ⁻¹)	n ⁻¹	R ²
20°C	IBU	1,24	0,41	0,99	1,45	0,22	0,94
	PRT	0,08	0,43	0,77	0,13	0,55	0,91
	SMX	0,05	0,77	0,98	0,00	1,57	0,98
	CPX	0,43	0,74	0,98	0,46	0,61	1,00
30°C	IBU	1,35	0,15	0,93	1,68	0,06	0,81
	PRT	0,01	1,07	0,92	0,02	1,04	0,99
	SMX	0,04	0,88	0,98	0,00	1,63	0,97
	CPX	0,75	0,61	0,96	0,39	0,63	1,00
40°C	IBU	0,26	0,68	0,99	0,68	0,35	0,78
	PRT	0,01	1,03	0,92	0,00	1,42	0,97
	SMX	0,20	0,61	0,98	0,00	1,47	0,99
	CPX	0,89	1,36	1,00	0,27	0,67	0,99

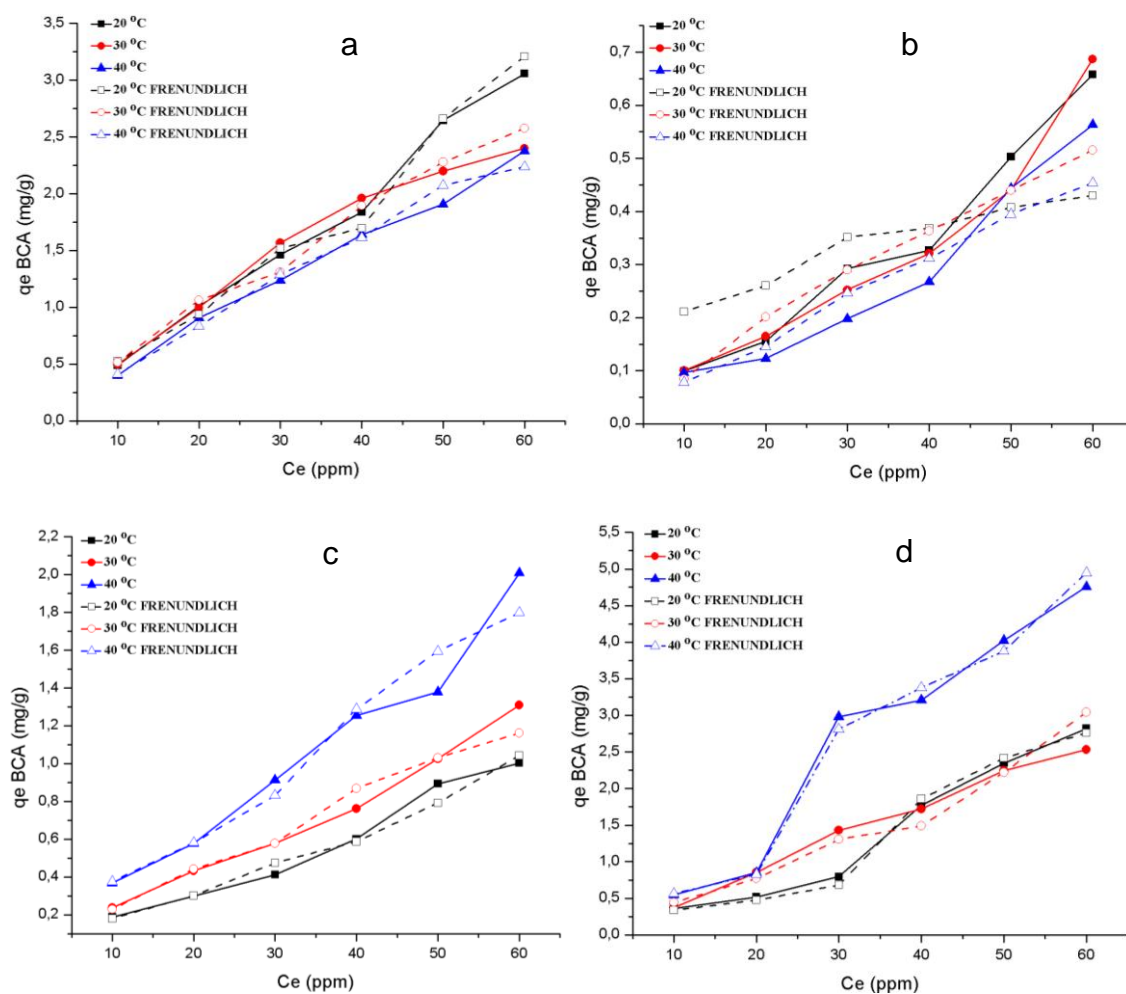
Fuente: Autores

Como se ve en las ilustraciones 30a, 30c, 30d, existe un acoplamiento favorable para el ibuprofeno, sulfametoxazol y ciprofloxacina respectivamente en bagazo de caña, sin embargo, el paracetamol no se acoplable en esta biomasa, como se aprecia en la ilustración 30b.

También en la ilustración 31a, 31b, 31c y 31d se ve que el modelo se acopla bastante bien a los resultados experimentales obtenidos en la mazorca de maíz, siendo los que mejor se ajustan el ibuprofeno, sulfametoxazol y la ciprofloxacina. De igual manera se aprecia un buen acoplamiento del paracetamol en este biosorbente, contrario a lo que sucede con el bagazo de caña. Por el comportamiento que tienen los fármacos con este modelo se infiere que existe una interacción heterogénea y de múltiples capas con los biosorbentes en estudio.

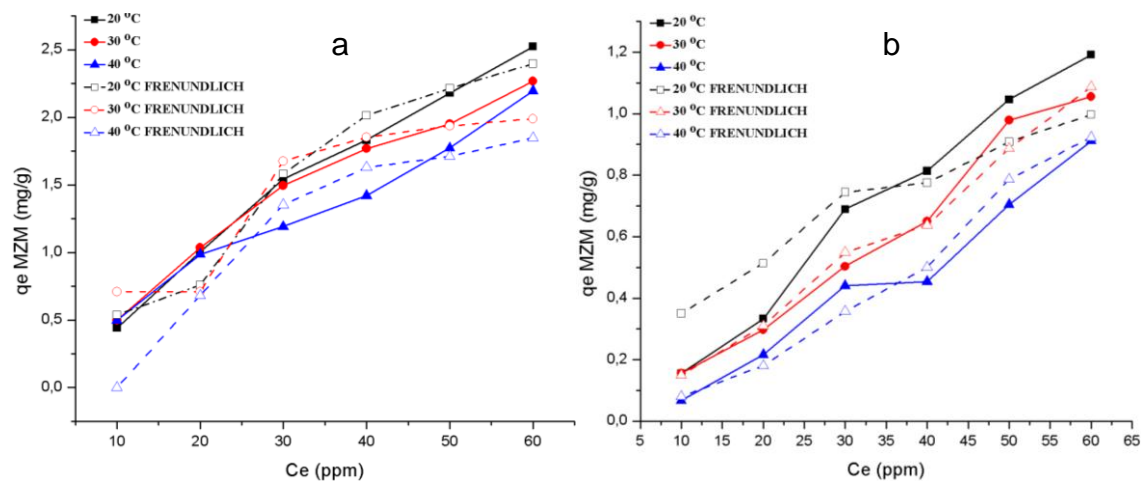


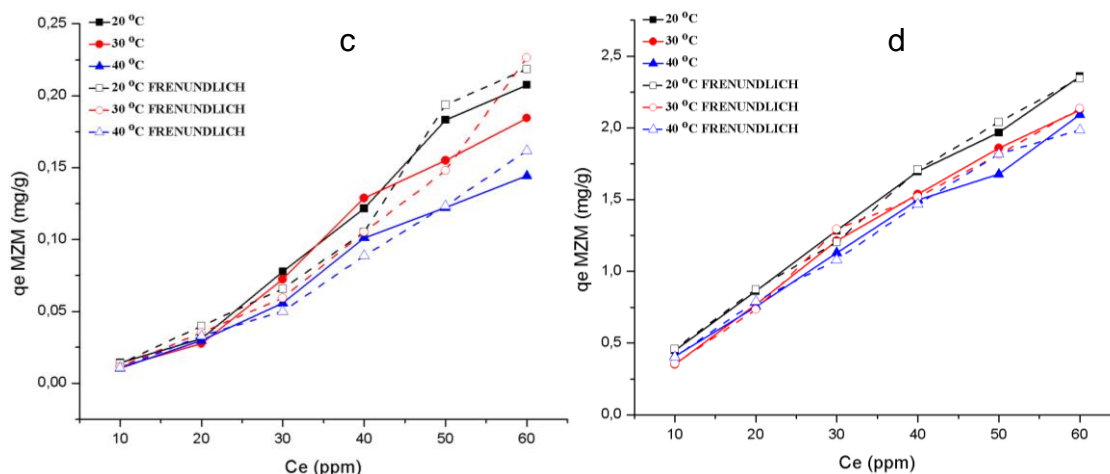
Ilustración 30. Modelos de Freundlich en bagazo de caña de azúcar para los fármacos: a. Ibuprofeno, b. Paracetamol, c. Sulfametoxazol y d. Ciprofloxacina.



Fuente: Autores.

Ilustración 31. Modelos de Freundlich en mazorca de maíz para los fármacos: a. Ibuprofeno, b. Paracetamol, c. Sulfametoxazol y d. Ciprofloxacina.





Fuente: Autores.

3.3.3 Cinética de Adsorción. Se aplican los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden para analizar la cinética de adsorción y determinar a cuál de ellos se ajustan los datos experimentales en ambas biomásas. Se toman de referencia los valores obtenidos en el análisis de tiempos de contacto, realizando el análisis en una hora.

3.3.3.1 Bagazo de caña de azúcar. Los resultados obtenidos para ambos modelos aplicados a los cuatro fármacos en bagazo de caña de azúcar se muestran en la tabla 21, donde se puede observar que se obtienen factores de correlación bastante bajos para el modelo de pseudo primer orden en todos los casos, lo que nos indica que no hay un buen ajuste, contrario a los resultados expuestos por (Mansouri et al., 2015; A. S. Mestre et al., 2009), donde la adsorción de ibuprofeno con carbón activado se ajusta a la ecuación de Lagergren.

En el caso del modelo cinético de pseudo segundo orden se puede apreciar que los factores obtenidos son mayores a 0,97 para todos los fármacos que indican una correlación fuerte, es decir que se ajustan a este modelo. Esto quiere decir que existe un proceso de adsorción físico como lo sugiere (Moubarik & Grimi, 2015).

Estos resultados son comparables con los de (Martínez et al., 2013) ya que la adsorción de zinc y cadmio se ajusta a este modelo cinético obteniendo factores de correlación cercanos a uno.

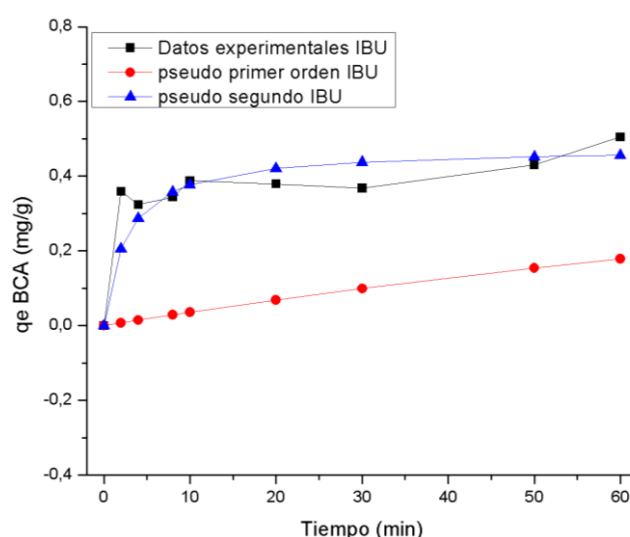
Tabla 20. Parámetros de los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden para bagazo de caña de azúcar.

Fármaco	qe exp (mg.g ⁻¹)	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
		qe (mg.g ⁻¹)	K1 (min ⁻¹)	R ²	qe (mg.g ⁻¹)	k2 (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
IBU	0,5047	0,1633	0,0073	0,0395	0,4760	0,7976	0,9746
PRT	0,1356	0,6437	0,0107	0,1230	0,1482	-6,3234	0,9756
SMX	0,2309	0,0491	0,0505	0,2014	0,2409	10,7910	0,9953
CPX	0,8095	0,0763	0,0092	0,0189	0,7978	2,1090	0,9977

Fuente: Autores

En la ilustración 32 se puede apreciar una comparación de los datos experimentales de ibuprofeno en bagazo con ambos modelos cinéticos, donde se observa que la curva experimental es bastante cercana a la del modelo cinético de pseudo segundo orden y difiere mucho con respecto a la de pseudo primer orden. Es por esto que la capacidad de adsorción experimental es bastante cercana a la de este modelo, correspondiendo a valores de 0,5047 y 0,4760 mg.g⁻¹ respectivamente.

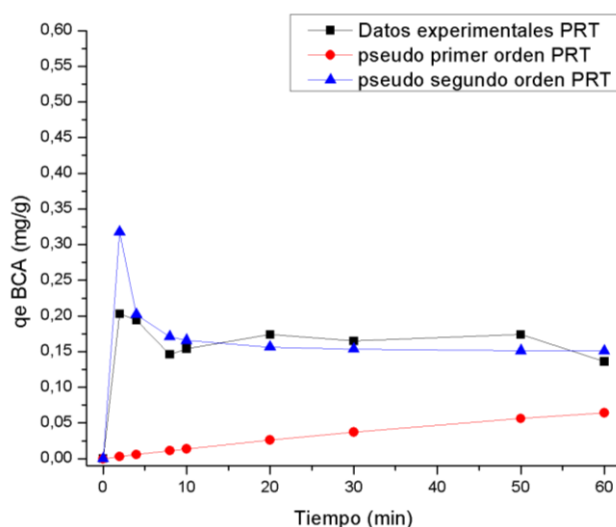
Ilustración 32. Modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden de ibuprofeno en bagazo de caña de azúcar



Fuente: Autores.

En la ilustración 33 se presentan las curvas correspondientes a paracetamol, donde se observa un comportamiento similar al del ibuprofeno. En este caso, la curva experimental y la del modelo de pseudo segundo orden son bastante cercanas y similares, por lo que las capacidades de adsorción experimental y de este modelo también lo son, siendo de 0,1356 y 0,1482 mg.g^{-1} respectivamente.

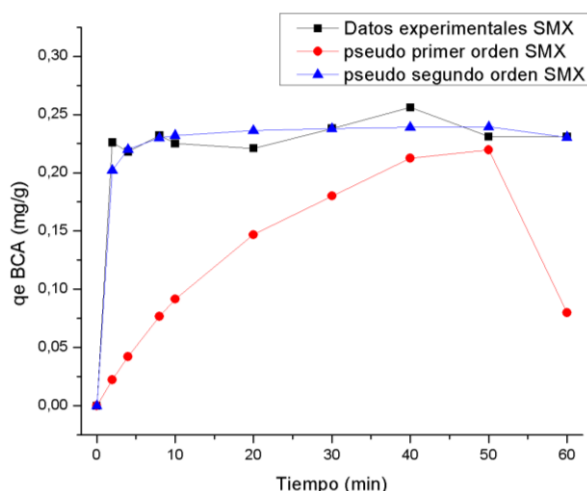
Ilustración 33. Modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden de paracetamol en bagazo de caña de azúcar.



Fuente: Autores

Las curvas correspondientes al sulfametoxazol se muestran en la ilustración 34 donde se aprecia que la curva experimental y la del modelo de pseudo segundo son cercanas debido al buen ajuste existente de este modelo. De igual manera la variación en el tiempo de equilibrio entre ambas curvas es pequeña, por lo que las capacidades de adsorción son similares, teniendo un valor de 0,2309 mg.g^{-1} para el caso experimental y 0,2409 mg.g^{-1} para el modelo de pseudo segundo orden.

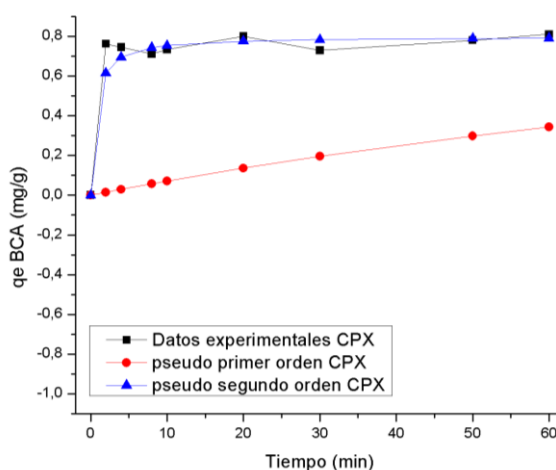
Ilustración 34. Modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden de sulfametoxazol en bagazo de caña de azúcar.



Fuente: Autores.

En la ilustración 35 se observa que las curvas experimentales y del modelo de pseudo segundo orden de la ciprofloxacina son las más cercanas, dándose este comportamiento en todos los tiempos, incluyendo el tiempo de equilibrio, por lo que las capacidades de adsorción son muy próximas, con valores de $0,8095 \text{ mg.g}^{-1}$ para el experimental y $0,7978 \text{ mg.g}^{-1}$ para el modelo cinético.

Ilustración 35. Modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden de ciprofloxacina en bagazo de caña de azúcar.



Fuente: Autores.

3.3.3.2 *Mazorca de maíz*. Los resultados obtenidos para ambos modelos aplicados a los cuatro fármacos en mazorca de maíz son presentados en la tabla 22 donde se puede notar que, aunque los factores de correlación obtenidos para



el modelo cinético de pseudo primer orden son mayores que los correspondientes al bagazo de caña de azúcar, estos también son bajos y muestran que no existe correlación entre los datos, es decir que no se ajustan a este modelo.

Por otro lado, los factores obtenidos para el modelo de pseudo segundo orden son muy cercanos a uno, siendo el menor de estos 0,8216, lo que quiere decir que los datos se ajustan a este modelo, por lo que, al igual que con el bagazo de caña de azúcar es posible que se dé una adsorción física.

Los resultados expuestos se pueden comparar con los de (Coimbra, Escapa, Paniagua, & Otero, 2016), ya que se obtienen factores de correlación mayores en el caso del modelo cinético de pseudo segundo orden en comparación al de primer orden, difiriendo con el estudio en el ajuste, ya que la curva de diclofenaco se ajusta a ambos modelos.

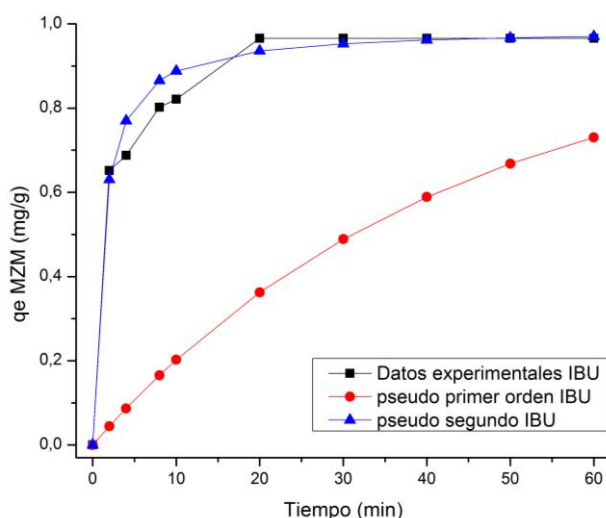
Tabla 21. *Parámetros de los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden para mazorca de maíz.*

Fármaco	qe exp (mg.g ⁻¹)	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
		qe (mg.g ⁻¹)	K1 (min ⁻¹)	R ²	qe (mg.g ⁻¹)	k2 (mg. g ⁻¹ . min ⁻¹)	R ²
IBU	0,9664	0,3179	0,0235	0,3762	0,9889	0,8899	0,9991
PRT	0,1931	0,0660	0,0582	0,5620	0,2095	1,9729	0,9849
SMX	0,0825	0,1485	-0,0328	0,1051	0,0570	-9,0964	0,9350
CPX	0,7824	0,1613	-0,0121	0,1521	0,6838	27,5950	0,9983

Fuente: Autores

En la ilustración 36 se puede apreciar de una mejor manera el ajuste que existe entre los datos experimentales de ibuprofeno y los del modelo de pseudo segundo orden, siendo las curvas muy cercanas y con una tendencia similar, por lo que las capacidades de adsorción en el equilibrio experimental y de pseudo segundo orden son bastante parecidos con valores de 0,9664 y 0,9889 mg.g⁻¹ respectivamente.

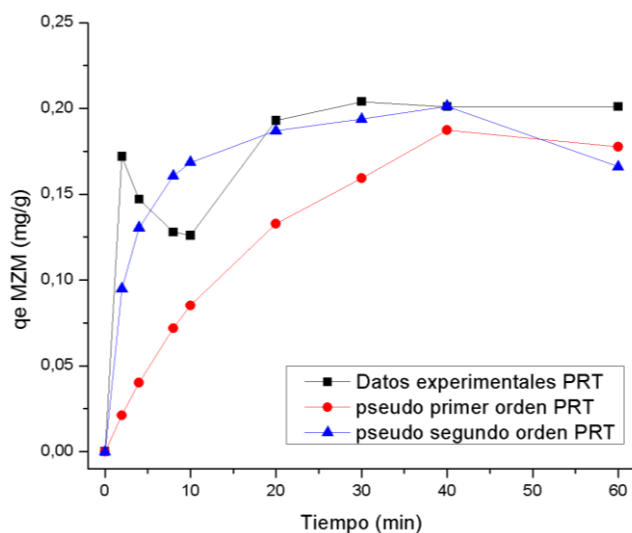
Ilustración 36. Modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden de ibuprofeno en mazorca de maíz.



Fuente: Autores.

En la ilustración 37 se nota que la curva correspondiente a los datos experimentales de paracetamol y la del modelo de pseudo segundo orden son bastante cercanas, por lo que las capacidades de adsorción experimental y de dicho modelo también lo son, con valores de 0,1931 y 0,2095 mg.g^{-1} respectivamente.

Ilustración 37. Modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden de paracetamol en mazorca de maíz.



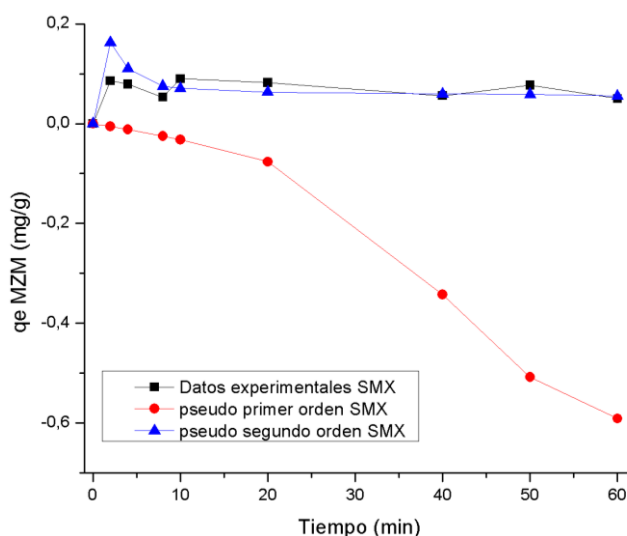
Fuente: Autores.

En el sulfametoxazol, de igual manera la curva experimental es cercana a la del modelo cinético de pseudo segundo orden debido al buen ajuste existente, tal como se puede observar en la ilustración 38. Al igual que en el caso anterior las



capacidades de adsorción en el equilibrio son cercanas, con un valor de $0,0825 \text{ mg.g}^{-1}$ para el caso experimental y $0,0570 \text{ mg.g}^{-1}$ para el modelo cinético.

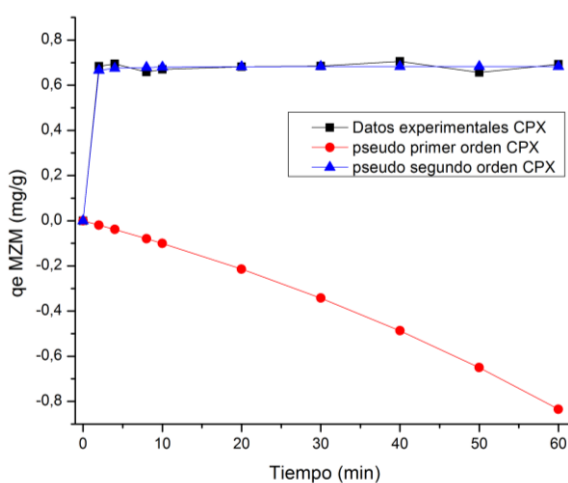
Ilustración 38. Modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden de sulfametoxazol en mazorca de maíz.



Fuente: Autores.

Por último, se puede apreciar en la ilustración 39 que en el caso de la ciprofloxacina, las curvas correspondientes a los datos experimentales y al modelo de pseudo segundo orden son casi iguales, muy próximas y con la misma tendencia. Las capacidades de adsorción en ambos casos son muy cercanas, con valores de $0,7824$ y $0,6838 \text{ mg.g}^{-1}$ para el caso experimental y el modelo cinético respectivamente.

Ilustración 39. Modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden de ciprofloxacina en mazorca de maíz.



Fuente Autores.



CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES

-Se evidenció mediante espectroscopia FTIR que existen grupos poliméricos como lignina y celulosa en ambas biomásas que benefician el proceso de adsorción. Se logró identificar en el caso del bagazo de caña que existe un estiramiento asimétrico correspondiente a un grupo CH_2 del ibuprofeno, no obstante, no se lograron determinar las interacciones de los fármacos con la mazorca de maíz.

-Se concluye que el sistema de ecuaciones de Beer-Lambert específico para mezclas, puede ser utilizado para la determinación de concentraciones por UV-VIS.

-La comparación realizada de las concentraciones obtenidas mediante UV-VIS y HPLC preparando las muestras con agua ultra pura fue satisfactoria para el sulfametoxazol y paracetamol, ya que se lograron valores similares. Esto no se reflejó para la ciprofloxacina e ibuprofeno, dado que los errores obtenidos fueron elevados, debido a que la técnica para estos dos fármacos no está completamente validada.

-Las mejores remociones de los fármacos presentes en mezclas cuaternarias en ambas biomásas se dan a pH neutro. Este comportamiento no se da en el paracetamol ya que su P_{Ka} es mayor al pH de trabajo, por lo que en el caso del bagazo de caña de azúcar se obtiene una remoción baja.

-Se determinó que el tiempo en el cual se obtiene una mejor tasa de remoción es de 60 minutos para bagazo de caña y 20 minutos para mazorca de maíz, notando que son tiempos cortos por lo que el proceso podría ser aplicado industrialmente. Además, se obtuvieron mejores resultados para bajas concentraciones a temperaturas de 20°C para analgésicos y 40°C para antibióticos en bagazo de caña y 20°C en mazorca de maíz, lo cual indica que la remoción de los fármacos presentes en aguas residuales con estas biomásas podría ser llevada a cabo exitosamente, ya que se encuentran en pequeñas cantidades.

-Se evaluó el equilibrio de adsorción, obteniendo que todos los fármacos en ambas biomásas se ajustan al modelo de Freundlich, a excepción del



paracetamol en bagazo de caña, lo cual explica la baja remoción de este fármaco en esta biomasa. Además, se ajustaron al modelo cinético de pseudo segundo orden, ya que se obtuvieron factores de correlación cercanos a 1. Estos resultados indican que existe una adsorción mayoritariamente física con formación de multicapas.

-Para una mezcla cuaternaria de 20 mg.L^{-1} , sometida a un proceso de biosorción a 150 rpm, durante 60 minutos a 30°C se lograron porcentajes de remoción de 33 a 38% de sulfametoxazol, 88 a 94% de ciprofloxacina, 15% de paracetamol y de 70 a 80 % de ibuprofeno con bagazo de caña de azúcar y de 3 a 6%, de 80 a 85%, de 33 a 38% y 100% de sulfametoxazol, ciprofloxacina, paracetamol e ibuprofeno respectivamente con mazorca de maíz. Se obtienen mejores resultados para el sulfametoxazol con el bagazo de caña, pero para el ibuprofeno y paracetamol con mazorca de maíz. Se logra una remoción de ciprofloxacina similar con ambas biomásas.

- Las remociones obtenidas con las biomásas usadas son aceptables pese a sus bajas superficies BET y a que la adsorción se da en múltiples capas, por lo que es factible usarlas en lugar del carbón activado en el proceso de adsorción.



RECOMENDACIONES

- Validar la curva empleada para el análisis de ibuprofeno y ciprofloxacina en cromatografía líquida de alta eficiencia y realizar la comparación con espectroscopia UV-VIS.
- Realizar el estudio de adsorción de mezclas en columna usando el método de ultravioleta-visible.



BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS

- Ahsan, M. A., Islam, M. T., Hernandez, C., Kim, H., Lin, Y., Curry, M. L., ... Noveron, J. C. (2018). Adsorptive Removal of Sulfamethoxazole and Bisphenol A from Contaminated Water using Functionalized Carbonaceous Material Derived from Tea Leaves. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4215–4225. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.022>
- Alberto, F., Villa, A., & Anaguano, A. H. (s/f). Dialnet-DeterminacionDelPuntoDeCargaCeroYPuntoIsoelectrico-5344979, 27–36.
- Albortante, J., Hannali, G., Barranco, D., Barceló, M., Salazar, J., López, A., & Hernández. (2015). EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA EN LA ADSORCIÓN DE Pb (II) UTILIZANDO OLOTE DE MAÍZ, (li).
- Albortante Julisa, G., Barreto Hannali, B., Quintal Dagmar Icela, B., Peláez Mónica Liliana, S., Chuken Ulrico Javier, L., & Moreno Adolfo, H. (2015). EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA EN LA ADSORCIÓN DE Pb (II) UTILIZANDO OLOTE DE MAÍZ, (li).
- Almazán, O., Olmo, D., Hernández Gutiérrez, A., Brizuela, M. A., Ofelia, H., Cabo, C., ... Fernández Rodríguez, N. (2010). Parte V El bagazo de la caña de azúcar. Propiedades, constitución y potencial.
- Álvarez, S. (2014). Eliminación de contaminantes emergentes presentes en aguas mediante adsorción en lecho fijo, 37. <https://doi.org/ISBN: 978-84-693-1123-3>
- Alvarez, Y., & Tafalla, D. B. (2004). 10,190, (December 2015).
- Amin, N. K. (2007). Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination*, 223(1–3), 152–161. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.203>
- Aparicio Marengo, D., Calvo Trujillo, M., Daza Cuello, J., & Plata, E. (2012). Espectroscopia infrarroja: una técnica alternativa para la identificación de microorganismos Infrared spectroscopy: an alternative technique for the identification of microorganisms, 4(1), 123–131.
- Babić, S., Ašperger, D., Mutavdžić, D., Horvat, A. J. M., & Kaštelan-Macan, M. (2006). Solid phase extraction and HPLC determination of veterinary pharmaceuticals in wastewater. *Talanta*, 70(4), 732–738. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.07.003>



- Bajpai, S. K., Bajpai, M., & Rai, N. (2012). Sorptive removal of ciprofloxacin hydrochloride from simulated wastewater using sawdust: Kinetic study and effect of pH. *Water SA*, 38(5), 673–682. <https://doi.org/10.4314/wsa.v38i5.4>
- Ball, D. (2001). *The Basics Of Spectroscopy*. SPIE (TT49 ed., Vol. 91). Bellingham, Washington: SPIE.
- Barnes, K. K., Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Zaugg, S. D., Meyer, M. T., & Barber, L. B. (2008). A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States - I) Groundwater. *Science of the Total Environment*, 402(2–3), 192–200. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.04.028>
- Boarini, J. (2006). “ Utilización Del Bagazo De Caña De Azúcar Para La Elaboración De Briquetas De Combustible Sólido Para Usos Domésticos En La Ciudad De Guatemala ”, 73.
- Bolong, N., Ismail, A. F., Salim, M. R., & Matsuura, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239(1–3), 229–246. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.020>
- Bonilla, S., & Usca, J. (2015). Utilización De Diferentes Niveles De Maíz De Desecho Con Tusa Molida Más Melaza En La Alimentación De Cuyes. *Unemi*, 8, 1–6.
- Brunton, L. (2017). *Las bases farmacologicas de la Terapéutica*. 感染症誌 (Undécima, Vol. 91). Mexico DF.
- Buah, W. (2016). Conversion of Corn Cobs Waste into Activated Carbons for Adsorption of Heavy Metals from Minerals Processing Wastewater. *International Journal of Environmental Protection and Policy*, 4(4), 98. <https://doi.org/10.11648/j.ijepp.20160404.11>
- Çalışkan, E., & Göktürk, S. (2010). Adsorption characteristics of sulfamethoxazole and metronidazole on activated carbon. *Separation Science and Technology*, 45(2), 244–255. <https://doi.org/10.1080/01496390903409419>
- Castello, M., & De Souza, E. (2018). Guideline values and human risk assessment for the presence of anti-inflammatory drugs remaining in drinking water after lab scale treatment. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 54(1), 1–10. <https://doi.org/10.1590/s2175-97902018000117320>
- Chen, H., & Gao, B. (2015). Removal of sulfamethoxazole and ciprofloxacin from aqueous solutions by graphene oxide. *Elsevier*, 201–207.
- Chen, J., Yang, C., Zhu, H., Li, Y., & Gong, J. (2019). Simultaneous determination of trace amounts of copper and cobalt in high concentration zinc solution using UV–vis spectrometry and Adaboost. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*,



- 181(December 2018), 703–713. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.12.114>
- Chen, X. (2015). Modeling of experimental adsorption isotherm data. *Information (Switzerland)*, 6(1), 14–22. <https://doi.org/10.3390/info6010014>
- Cho, H. H., Huang, H., & Schwab, K. (2011). Effects of solution chemistry on the adsorption of ibuprofen and triclosan onto carbon nanotubes. *Langmuir*, 27(21), 12960–12967. <https://doi.org/10.1021/la202459g>
- Chojnacka, K. (2010). Biosorption and bioaccumulation - the prospects for practical applications. *Environment International*, 36(3), 299–307. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.12.001>
- Coimbra, R. N., Escapa, C., Paniagua, S., & Otero, M. (2016). Adsorptive removal of diclofenac from ultrapure and wastewater: a comparative assessment on the performance of a polymeric resin and activated carbons. *Desalination and Water Treatment*, 57(57), 27914–27923. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1186398>
- Connelly, A. (2017). BET surface area. *Laboratory Techniques, Science*. Recuperado de <https://andjconnelly.wordpress.com/2017/03/13/bet-surface-area/>
- Costa, S., Rogez, H., & Pena, S. (2015). Adsorption capacity of phenolic compounds onto cellulose and xylan. *Food Science and Technology*, 35(2), 314–320. <https://doi.org/10.1590/1678-457X.6568>
- Dharmendirakumar, M., Vijayakumar, G., Tamilarasan, G., Vijayakumar, G., Tamilarasan, R., & Dharmendirakumar, M. (2015). Adsorption , Kinetic , Equilibrium and Thermodynamic studies on the removal of basic dye Rhodamine-B from ... *Journal of Materials and Environmental Science*, 3(June), 157–170.
- Díaz, N. A., Bárcena Ruiz, J. A., Reyes, E. F., Cejudo, A. G., Novo, J. J., Peinado, J. P., ... Fiñana, I. T. (2008). Espectrofotetría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas. *Departamento de Bioquímica y Biología Molecular; Campo Universitario de Rabanales*, 2–4. <https://doi.org/10.4271/841496>
- Eduard Musin. (2013). Adsorption Modeling, (June), 54.
- Edwards, S. (2016). Anaesthetising the malnourished patient. *Update in Anaesthesia*, 31(i), 31–37. <https://doi.org/10.1093/bioinformatics/xxxxx>
- Essandoh, M., Kunwar, B., Pittman, C. U., Mohan, D., & Mlsna, T. (2015). Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar. *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*, 265, 219–227. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.006>
- Fernandez, L., Rojas de Astudillo, L., & Lapo, B. (2015). Desarrollos experimentales en Análisis Instrumental, 100.



- Fernández, L., Rojas de Astudillo, L., & Lapo, B. (2004). Determinación espectrofotométrica simultánea : Ventajas y limitaciones en la detección de metilparatión y paranitrofenol, 141–146. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1125.4482>
- Ferreira, R. C., Couto Junior, O. M., Carvalho, K. Q., Arroyo, P. A., & Barros, M. A. S. D. (2015). Effect of Solution pH on the Removal of Paracetamol by Activated Carbon of Dende Coconut Mesocarp. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly Journal*, 29(1), 47–53. <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2014.2115>
- Fomina, M., & Gadd, G. M. (2014). Biosorption: Current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology*, 160(January 2014), 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.102>
- Freire, P. (2018). REMOCIÓN DE PARACETAMOL POR BIOSORCIÓN EN TANQUE AGITADO USANDO CÁSCARA DE CACAO Y BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR ”.
- Gamov, G., Zavalishin, M., & Sharnin, V. (2019). Comment on the frequently used method of the metal complex-DNA binding constant determination from UV–Vis data. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 206, 160–164. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.08.009>
- García, M. (2016). “ Apuntes para Espectrometría de Radiación Ultravioleta Visible (UV / VIS)”, 1–38.
- Garcia, Y. (2016). *HPLC instrumental. Manual de referencia*. <https://doi.org/10.1016/j.aquabot.2005.11.007>
- Gawande, S. M., Belwalkar, N. S., & Mane, A. A. (2017). Adsorption and its Isotherm – Theory. *International Journal of Engineering Research*, 6(6), 312. <https://doi.org/10.5958/2319-6890.2017.00026.5>
- Gil, M., Soto, M., Usma, J., & Gutiérrez, O. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, 7(2), 52–73.
- Global, P. de accion. (2016). Lucha contra la contaminación. Recuperado de <https://www.oei.es/historico/decada/accion.php?accion=8>
- Gómez, & Murillo, R. (1992). ESPECTROSCOPIA INFRARROJA, 1–14.
- Gómez Ruíz, A. (2012). Fotodegradación de microcontaminantes orgánicos persistentes en disolución acuosa, (October 2014).
- Gonzalez, H., Jacobson, C. E., Wennberg, A. M., Larkö, O., & Farbrot, A. (2008). Solid-phase extraction and reverse-phase HPLC: Application to study the urinary excretion pattern of benzophenone-3 and its metabolite 2,4-dihydroxybenzophenonen in human urine. *Analytical Chemistry Insights*, 3(1 A), 1–7.



- Hiller, E. (2017). Effect of Temperature and Soil pH on the Sorption of Ibuprofen in Agricultural Soil, (April). <https://doi.org/10.17221/6/2016-SWR>
- Hlihor, R. M., & Gavrilesco, M. (2009). Biosorption of heavy metals from the environment using yeasts as biosorbents. *Gheorghe Asachi Technical University of Iasi*, (Lix).
- Huicochea, E. F. (2014). Composición del bagazo de caña por análisis termogravimétrico, (June).
- Hwang, N., & Barron, A. R. (2001). BET Surface Area Analysis of Nanoparticles. *Journal of the History of Philosophy*, 39(3), 445–446. <https://doi.org/10.1353/hph.2003.0120>
- Instituto Químico Biológico. (2012). Ciprofloxacina En Vademecum Iqb. Recuperado de <http://www.iqb.es/cbasicas/farma/farma04/c058.htm>
- Jia, D., & Li, C. (2015). Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions using corn straw. *Desalination and Water Treatment*, 56(1), 223–231. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.932714>
- Jones, O. A. H., Voulvoulis, N., & Lester, J. N. (2005). Human pharmaceuticals in wastewater treatment processes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 35(4), 401–427. <https://doi.org/10.1080/10643380590956966>
- Jung, C., Boateng, L. K., Flora, J. R. V., Oh, J., Braswell, M. C., Son, A., & Yoon, Y. (2015). Competitive adsorption of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs on activated biochars: Experimental and molecular modeling study. *Chemical Engineering Journal*, 264, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.076>
- Khan, M. A., Saeed, K., Abdullah, Ahmad, W., Mabood, F., & Maqsood-ur-Rehman. (2012). In vitro adsorption of drugs using modified sugarcane bagasse. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 71(2), 161–167.
- Kosjek, T., Heath, E., & Krbavčič, A. (2005). Determination of non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAIDs) residues in water samples. *Environment International*, 31(5), 679–685. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.12.001>
- Králik, M. (2014). Adsorption, chemisorption, and catalysis. *Chemical Papers*, 68(12), 1625–1638. <https://doi.org/10.2478/s11696-014-0624-9>
- Kwon, M., Yoon, Y., Kim, S., Jung, Y., Hwang, T. M., & Kang, J. W. (2018). Removal of sulfamethoxazole, ibuprofen and nitrobenzene by UV and UV/chlorine processes: A comparative evaluation of 275 nm LED-UV and 254 nm LP-UV. *Science of the Total Environment*, 637–638, 1351–1357. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.080>
- Kyzas, G. Z., Lazaridis, N. K., & Mitropoulos, A. C. (2012). Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. *Chemical Engineering Journal*, 189–190, 148–159.



<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.045>

- Laser, Mark; Schulman, D; Allen, S; Lichwa, J; Antal, M; Lyn, L. (2001). A comparison of liquid water and steam pretreatment of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol. *Biosource Technology*, 1–12.
- Lazzerini, C., Cifelli, M., & Domenici, V. (2017). Pigments in extra virgin olive oils produced in different mediterranean countries in 2014: Near UV-vis spectroscopy versus HPLC-DAD. *LWT - Food Science and Technology*, 84, 586–594.
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.06.025>
- Li, W., Yue, Q., Tu, P., Ma, Z., Gao, B., Li, J., & Xu, X. (2011). Adsorption characteristics of dyes in columns of activated carbon prepared from paper mill sewage sludge. *Chemical Engineering Journal*, 178, 197–203. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.049>
- Loos, R., Gawlik, B. M., Locoro, G., Rimaviciute, E., Contini, S., & Bidoglio, G. (2008). *EU Wide Monitoring Survey of Polar Persistent Pollutants in European River Waters, European Commission, Joint Research Centre. Institute for Environment and Sustainability*.
<https://doi.org/10.2788/29668>
- Mahdi, M. F., Al-smaism, R. F., & Al-khaliq, Z. M. A. (2015). Synthesis , Characterization and Antibacterial Activity of New Series of Sulfamethoxazole, 4(10), 284–293.
- Mahmood, T., Saddique, M. T., Naeem, A., Westerhoff, P., Mustafa, S., & Alum, A. (2011). Comparison of different methods for the point of zero charge determination of NiO. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(17), 10017–10023.
<https://doi.org/10.1021/ie200271d>
- Mansouri, H., Carmona, R. J., Gomis-Berenguer, A., Souissi-Najar, S., Ouederni, A., & Ania, C. O. (2015). Competitive adsorption of ibuprofen and amoxicillin mixtures from aqueous solution on activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 449, 252–260.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.12.020>
- Martínez, C., Torres, L. M., García, R. F., & Cruz, D. (2013). EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE Zn^{2+} Y Cd^{2+} A PARTIR DE SOLUCIONES UNITARIAS Y BINARIAS POR RAÍCES DE *Eichhornia crassipes* Y *Typha latifolia* EVALUATION OF ADSORPTION KINETIC OF Zn^{2+} AND Cd^{2+} BY ROOTS OF *Eichhornia crassipes* AND *Typha lat*, 4(2), 1–14.
- Melville, J., & Zhou, G. (2012). Spectrophotometric Analysis of Mixtures: Simultaneous Determination of Two Dyes in Solution, 1–8.
- Merck. (2019). Sigma-Aldrich products. Recuperado de <https://www.sigmaaldrich.com/life-science/life-science-catalog.html>
- Mestre, A., Pires, J., Nogueira, J. M. F., & Carvalho, A. P. (2007). Activated carbons for the



- adsorption of ibuprofen, *45*, 1979–1988. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.06.005>
- Mestre, A. S., Pires, J., Nogueira, J. M. F., Parra, J. B., Carvalho, A. P., & Ania, C. O. (2009). Bioresource Technology Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution : Role of surface chemistry and pore structure. *Bioresource Technology*, *100*(5), 1720–1726. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.039>
- Millán, F. (2016). Libro de Espectroscopía UV Visible Ionic adsorption on calcined substrates made of refractory oxidic lithological materials of variable charge View project, (August). <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.16927.15528>
- Mittal, A., Kurup, L., & Mittal, J. (2007). Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers. *Journal of Hazardous Materials*, *146*(1–2), 243–248. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.012>
- Mondal, S., Bobde, K., Aikat, K., & Halder, G. (2016). Biosorptive uptake of ibuprofen by steam activated biochar derived from mung bean husk: Equilibrium, kinetics, thermodynamics, modeling and eco-toxicological studies. *Journal of Environmental Management*, *182*, 581–594. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.08.018>
- Moreno-Ortiz, V. C., Martínez-Núñez, J. M., Kravzov-Jinich, J., Pérez-Hernández, L. A., Moreno-Bonett, C., & Altagracia-Martínez, M. (2013). Los medicamentos de receta de origen sintético y su impacto en el medio ambiente. *Revista Mexicana de Ciencias Farmaceuticas*, *44*(4), 17–29.
- Moreno, A., & Hormaza, A. (2015). Equilibrio , termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz Equilibrium , thermodynamic and kinetic models for the adsorption of red 40 onto corn cob, *14*(26), 105–120.
- Moreno, C., Martínez, J., Kravzov, J., Pérez, L., Moreno, C., & Altagracia, M. (2013). Rx synthetic medicines and their environmental impact. *Rev Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, *44*; núm. 4, 17–29.
- Moubarik, A., & Grimi, N. (2015). Valorization of olive stone and sugar cane bagasse by-products as biosorbents for the removal of cadmium from aqueous solution. *FRIN*, *73*, 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.07.050>
- Movassaghi, S. (2018). ADSORPTION OF CIPROFLOXACIN FROM WATER BY ADSORBENTS DEVELOPED FROM OAT HULLS Seyedeh Zahra Movassaghi Gilani, (April).
- Murillo, Y. S., Giraldo, L., & Moreno, J. C. (2011). DETERMINATION OF THE 2,4-DINITROFENOL ADSORPTION KINETIC ON BOVINE BONE CHAR BY UV-VIS SPECTROPHOTOMETRY DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE 2,4-DINITROFENOL EM CARBONIZADO DE OSSO BOVINO POR ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS Fisicoquímica e Inorgánica. *Revista Colombiana de*



Musin, E. (2013). Adsorption Modeling, (June), 54.

Nassiri Koopaei, N., & Abdollahi, M. (2017). Health risks associated with the pharmaceuticals in wastewater. *DARU, Journal of Pharmaceutical Sciences*, 25(1), 1–7.
<https://doi.org/10.1186/s40199-017-0176-y>

Nethaji, S., Sivasamy, A., & Mandal, A. B. (2013). Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from Juglans regia shell biomass. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10(2), 231–242. <https://doi.org/10.1007/s13762-012-0112-0>

Nourmoradi, H., Moghadam, K. F., Jafari, A., & Kamarehie, B. (2018). Removal of acetaminophen and ibuprofen from aqueous solutions by activated carbon derived from Quercus Brantii (Oak) acorn as a low-cost biosorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(6), 6807–6815. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.047>

Ordoñez, A. (2017). Determinación de la capacidad adsorbente de los residuos de la industria de la papa para remoción de metales pesados en aguas contaminadas., 109.
<https://doi.org/10.20868/UPM.thesis.39079>

Ortiz, Á. V.-, & Tejada-tovar, C. (2018). Kinetic and Dynamic Study of Cr (VI) Adsorption onto Chemically Modified Corn Cob, 11(28), 1383–1391.

Park, D., Yun, Y. S., & Park, J. M. (2010). The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15(1), 86–102.
<https://doi.org/10.1007/s12257-009-0199-4>

Piqué, A., & Vázquez, T. (2012). Uso de espectroscopía infrarroja con transformads de Fourier (FTIR) en el estudio de la hidratacion del cemento. *Concreto y cemento. Investigación y desarrollo*, 3(2), 62–71.

Pozo, C. (2011). Aprovechamiento Del Bagazo De Caña De Azúcar En La Fabricación De Bloques Ecológicos Para Mampostería Liviana.

Quesada, li., Jáuregui, U., Wilhelm, A., & Delmas, H. (2009). Contaminación de las aguas con productos farmacéuticos . Estrategias para enfrentar la problemática. *Ciencias Aplicadas*, 40(3), 173–180. <https://doi.org/02535688>

Ribeiro, A. V. F. N., Belisário, M., Galazzi, R. M., Balthazar, D. C., Pereira, M. de G., & Ribeiro, J. N. (2011). Evaluation of two bioadsorbents for removing paracetamol from aqueous media. *Electronic Journal of Biotechnology*, 14(6). <https://doi.org/10.2225/vol14-issue6-fulltext-8>

Rojo, T., Reis, F., Centa, L., Ribas, C., Da Silva, M., & Carvalho, E. (2016). Adsorption of pharmaceuticals in water through lignocellulosic fibers synergism.



<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.040>

- Romero, A., Escalada, J., & Bregliani, M. (2016). Utilización de Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC) para determinar consumo de sustrato High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) used to determine substrate consumption, 50, 52–59.
- Salibián, A. (2014). Los Fármacos como Contaminantes Emergentes de los Ambientes Acuáticos. *Rev Farm*, 156(1–2), 76–92.
- Santa, J., Serrano, M., & Stashenko, E. (2002). Análisis Comparativo De Diferentes Métodos De Extracción De Hidrocarburos Presentes En Aguas Residuales Industriales, 2, 12. https://doi.org/10.1007/978-0-387-68572-4_13
- Santaufemia, S., Torres, E., & Abalde, J. (2010). Biosorption of ibuprofen from aqueous solution using living and dead biomass of the microalga *Phaeodactylum tricornutum*. *Chinese Journal of Catalysis*, 31(9–10), 1221–1226. <https://doi.org/10.1007/s10811-017-1273-5>
- Sanz, M. (2017). Contaminantes Emergentes Y Cadena Alimentaria.
- Seader, J; Henley, E; Roper, D. (2011). Adsorptio, Ion Exchange, Chromatography, and Electrophoresis. En *Separation process principles* (pp. 578–583).
- Serrano, J. L. (2009). Espectroscopía infrearroja 1-Fundamentos. *Instrumentacion y métodos de análisis químico*, 35.
- Serrano, L. (2004). El espectro electromagnético. Absorción visible-ultravioleta. *Instrumentación y Métodos de Análisis Químico*, 1–20. Recuperado de http://www.upct.es/~minaees/espectro_electromagnetico.pdf
- Silva, F., & Bonora, G. L. (2014). Impacto ambiental de los medicamentos y su regulaci??n en Brasil. *Revista Cubana de Salud Publica*, 40(2), 268–273.
- Silverstein, R., Wedster, F., & Kiemle, D. (2005). Spectrometric identification of organic compuonds. John Wiley / Sons, INC. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.08.133>
- Skoog, D., Crouch, S. R., Holler, F. J., & Anzures, M. B. (2008). *Principios de Analisis Instrumental - 5 Edicion (Spanish Edition)*. Recuperado de citeulike-article-id:5663771%5Cn<http://www.amazon.ca/exec/obidos/redirect?tag=citeulike09-20&path=ASIN/8448127757>
- Sotelo, J. L., Ovejero, G., Rodríguez, A., Álvarez, S., Galán, J., & García, J. (2014). Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 240, 443–453. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.094>
- Stedim, S., Gmbh, B., & Technology, S. W. (2014). Agua ultrapura para análisis con HPLC*, 32–37.
- Stone, O., & Al-sharify, Z. T. (2018). REMOVAL OF ANALGESIC PARACETAMOL FROM



WASTEWATER USING USING DRIED, 9(13), 293–299.

- Teixeira, S., Delerue-matos, C., & Santos, L. (2012). Removal of sulfamethoxazole from solution by raw and chemically treated walnut shells, 3096–3106.
<https://doi.org/10.1007/s11356-012-0853-9>
- Tejada, C., Quiñones, E., & Peña, M. (2014). Contaminantes Emergentes En Aguas: Metabolitos De Fármacos. *Universidad Militar Nueva Granada*, 1–48.
<https://doi.org/10.18359/rfcb.341>
- Thomas, O., & Burgess, C. (Christopher). (2007). *UV-visible spectrophotometry of water and wastewater*. Recuperado de
https://books.google.ie/books?id=F9B6yU3aNOEC&pg=PA32&dq=isosbestic+point&hl=en&sa=X&ved=0ahUKEwip_T-gPvgAhUVqXEKHZAawBIUQ6AEILzAB#v=onepage&q=isosbestic+point&f=false
- Torres, J; Jiménez, H. (2014). Pcz-Evaluación Del Punto De Carga Cero De Arcillas Minerales, (June 2015). <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3467.2807>
- Ujile, A. A. (2015). Chapter · June 2014, (June 2014).
- Valladares, M., Valerio, C., De la Cruz, P., & Melgoza, R. (2017). Adsorbentes no-convencionales, alternativas sustentables para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 16(31), 55–73.
<https://doi.org/10.22395/rium.v16n31a3>
- Vázquez González, A., Fernández Bogo, S., Delgado Martín, J., Falcón Suárez, I., Barrientos Rodríguez, V., Juncosa Rivera, R., ... Martín, P. L. (2008). Determinación del Punto Isoeléctrico de Residuos de Grano Fino y su Potencial Uso en la Neutralización de Aguas Ácidas. *Revista de la sociedad española de mineralogía*, 9, 255–256.
- Villa, F. A., & Anaguano, A. H. (s/f). Dialnet-
DeterminacionDelPuntoDeCargaCeroYPuntoIsoelectrico-5344979, 27–36.
- Villabona, Á., & Tejada, C. (2018). Kinetic and Dynamic Study of Cr (VI) Adsorption onto Chemically Modified Corn Cob, 11(28), 1383–1391.
- Villaescusa, I., Fiol, N., Poch, J., Bianchi, A., & Bazzicalupi, C. (2011). Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes : The contribution of $\pi - \pi$ interactions , hydrogen bonding and hydrophobic effect. *DES*, 270(1–3), 135–142.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.037>
- Weber, F.-A., Beek, T. der, Bergmann, A., Grüttner, C., Grüttner, G., Hickmann, S., ... Stolzenberg, H.-C. (2014). Drugs in the environment - the global perspective. *German environment Agency*, 4(3).
- Whitehead, P., Cchem, E., & R&d, F. (2011). Cómo conseguir los mejores resultados con agua



ultrapura Pureza del agua ultrapura, (Tipo I), 1–6.

Zhang, P. (2016). Ke Group Adsorption and Desorption Isotherms.

<https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.10.009>

Zhao, Y., Yang, S., Wang, G., & Han, M. (2016). Adsorption behaviors of acetaminophen onto the colloid in sediment. *Polish Journal of Environmental Studies*, 24(2), 853–861.

<https://doi.org/10.15244/pjoes/31338>

Zhou, F., Li, C., Zhu, H., & Li, Y. (2019). Simultaneous determination of trace metal ions in industrial wastewater based on UV–vis spectrometry. *Optik*, 176(July 2018), 512–517.

<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.09.075>